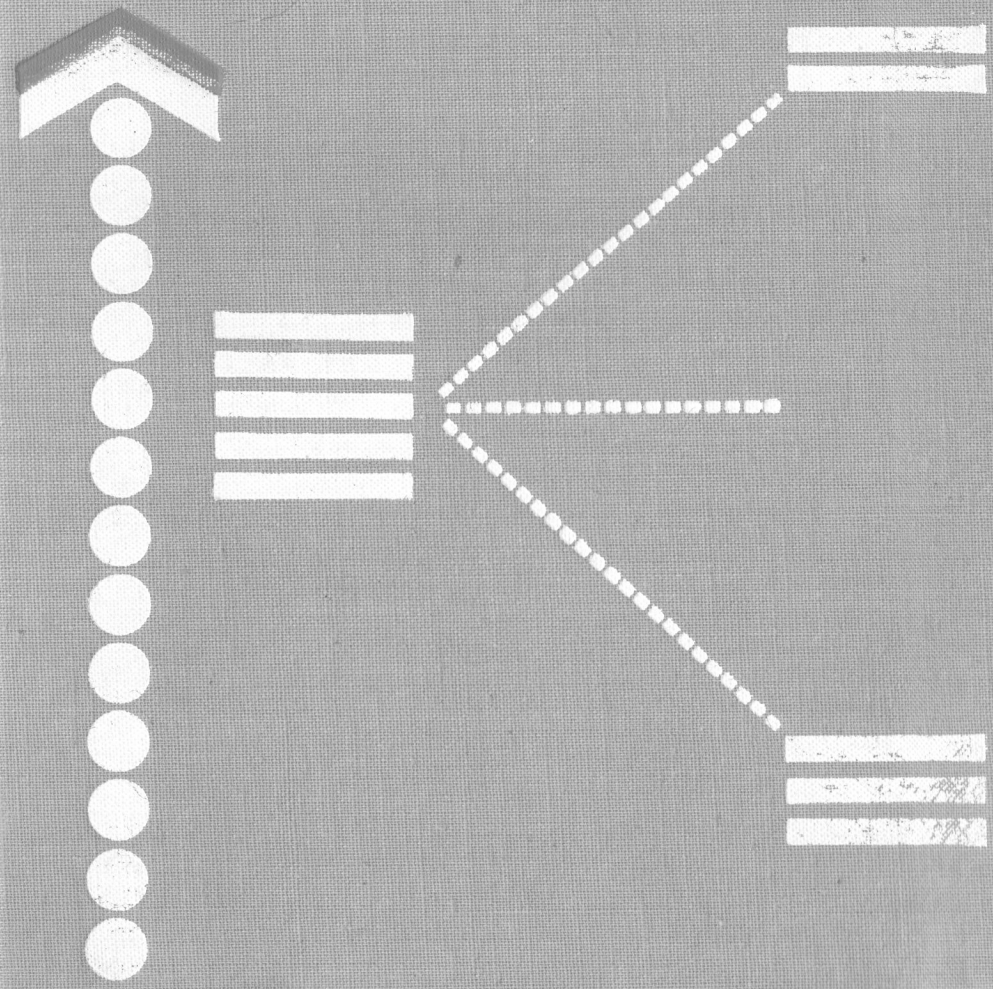
D. NEGOIU

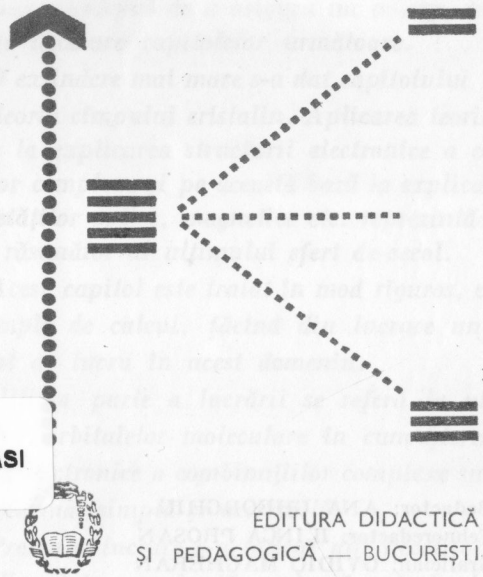
STRUCTURA ELECTRONICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI
ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
UNIVERSITATEA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE

Prof. dr. doc. D. NEGOIU

STRUCTURA ELECTRONICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE



195284
B.C.U. - IASI

EDITURA DIDACTICĂ
ȘI PEDAGOGICĂ — BUCUREȘTI

Referent științific:
Conf. dr. doc. C. LUCA

I 12.482
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T II -3208

Redactor: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ILINCA PROSAN
Grafician: OVIDIU MAGHERAN

PREFAȚĂ

Prezenta lucrare reprezintă o extindere a cursului predat de autor studenților care aprofundează chimia anorganică.

Problemele referitoare la operatori, spectroscopia atomică și teoria grupurilor din prima parte, sînt expuse sumar cu scopul de a asigura un minim de cunoștințe necesare capitolelor următoare.

O extindere mai mare s-a dat capitolului referitor la teoria cîmpului cristalin. Aplicarea teoriei cuantice la explicarea structurii electronice a combinațiilor complexe și pe această bază la explicarea proprietăților optice, magnetice etc. reprezintă un succes răsunător al ultimului sfert de secol.

Acest capitol este tratat în mod riguros, cu multe exemple de calcul, făcînd din lucrare un instrument de lucru în acest domeniu.

Ultima parte a lucrării se referă la utilizarea teoriei orbitalelor moleculare în cunoașterea structurii electronice a combinațiilor complexe sub forma sa cea mai simplă și accesibilă.

Prezenta lucrare s-a născut din necesitatea de a explica într-o variantă modernă principalele pro-

prietăți ale combinațiilor complexe care sînt utilizate din ce în ce mai mult în diferite domenii ale științei și tehnicii.

Întrucît este vorba de o primă încercare în elaborarea unei astfel de lucrări, autorul va fi recunoscător pentru sugestiile de îmbunătățire a prezentului material.

AUTORUL

CUPRINS

1. OPERATORI 7

1.1. *Tipuri de operatori* 9

1.1.1. Proprietățile operatorilor autoadjuncți 11

1.1.2. Valorile proprii și funcțiile proprii ale operatorilor liniari 12

1.1.3. Valorile proprii ale operatorilor autoadjuncți 13

1.1.4. Ortogonalitatea funcțiilor proprii ale operatorilor autoadjuncți 15

1.1.5. Normarea funcțiilor proprii 16

1.1.6. Dezvoltarea după funcții ortogonale 16

1.2. *Operatorii fundamentali ai mecanicii cuantice* 17

1.2.1. Relația între operatorii mecanicii cuantice și mărimile măsurabile 20

1.2.2. Funcții proprii comune 21

1.2.3. Teorema necombinării 21

1.2.4. Valori medii 22

1.2.5. Semnificația funcțiilor proprii 23

2. SISTEME CU O SINGURĂ PARTICULĂ 24

2.1. *Ecuația lui Schrödinger* 24

2.1.1. Particula în cutia paralelipipedică 25

2.1.2. Particula în cîmp central 28

2.1.3. Rezolvarea părții radiale a ecuației lui Schrödinger 30

2.1.4. Rezolvarea părții unghiulare a ecuației lui Schrödinger 36

2.1.5. Proprietățile părții unghiulare. Armonice de suprafață .. 39

2.1.6. Momente. Semnificația numerelor cuantice m și l 42

2.2. *Distribuția densității electronice* 46

2.2.1. Principiul dirijării valențelor 52

3. SISTEME DE MAI MULTE PARTICULE 55
3.1. *Atomi polielectronici* 63
3.1.1. Aproximația de zero 64
3.1.2. Prima aproximație 65
3.1.3. Cuplajul Russell-Saunders 71
3.1.4. Interacția spin-orbită 85
4. SIMETRIA MOLECULELOR 93
4.1. *Teoria grupurilor* 97
4.2. *Teoria hibridizării* 113
5. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN 133
5.1. *Combinații complexe octaedrice cu un singur electron d* 135
5.1.1. Combinații complexe tetraedrice cu configurație electronică $(3d)^1$ 147
5.1.2. Combinații complexe cu simetrie D_{4h} și configurație $(3d)^1$ 149
5.2. *Combinații complexe cu ioni centrali care posedă configurația electronică* $(3d)^2$ 152
5.3. *Configurația* $(3d)^3$ *în cîmpul liganzilor de simetrie octaedrică* 166
5.4. *Configurația* $(3d)^4$ *în cîmp de simetrie octaedrică* 184
5.5. *Configurația* $(3d)^5$ *în cîmp de simetrie tetraedrică* 188
5.6. *Efectul Jahn-Teller* 211
5.7. *Proprietăți magnetice ale combinațiilor complexe în teoria cîmpului cristalin* 214
6. TEORIA ORBITALELOR MOLECULARE 219
6.1. *Metoda LCAO* 220
6.2. *Stări electronice ale moleculelor* 229
6.3. *Combinații complexe octaedrice* 243
6.4. *Combinații complexe tetraedrice* 264
6.5. *Combinații complexe plan-pătrate* 280
6.6. *Compuși sandwich* 286
6.7. *Proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe în teoria orbitalelor moleculare* 292
6.8. *Spectre cu transfer de sarcină* 293
Bibliografie generală 301

1

OPERATORI

Definiție. Operatorul **O** reprezintă o prescripție de calcul prin care se obține dintr-un element φ un alt element ψ după relația:

$$\mathbf{O}\varphi = \psi \qquad (1.1)$$

Deoarece relația (1.1) este valabilă pentru o mulțime de elemente, se spune că ea definește o transformare a elementelor φ ce aparțin mulțimii M în elementele ψ ce aparțin mulțimii N (identică sau nu cu M). O astfel de corespondență se numește aplicație a mulțimii M în mulțimea N. Mulțimea M se numește mulțime de definiție a operatorului **O**, φ este argumentul operatorului, iar ψ este valoarea operatorului în mulțimea N. Elementele mulțimilor M și N pot fi funcții de aceleași variabile independente. Mulțimile respective au de obicei structură de grup sau de spațiu vectorial.

Deci printr-un operator se înțelege un simbol care definește modul de trecere de la o funcție la alta.

Exemple. Unul dintre cei mai simpli operatori este operatorul derivată în raport cu o variabilă, notat de exemplu $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}$ etc. Acest operator așezat în fața unei funcții indică faptul că trebuie să efectuăm operația cunoscută de derivare asupra acestei funcții.
De exemplu:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^2) = 2x.$$

Dacă de exemplu ψ se obține din φ prin înmulțire cu variabila independentă x, atunci:

$$x\varphi = x\varphi = \psi,$$

unde **x** este operatorul înmulțire cu variabila independentă.

Mulțimea operatorilor satisface axiomele:

a. Se numește operator unitar, sau identitate, operatorul U care transformă fiecare element φ ce aparține mulțimii N ($\varphi \in N$) în el însuși:

$$\mathbf{U}\varphi = \varphi. \tag{1.2}$$

b. Se numește operator nul **0** care asociază fiecărui element, $\varphi \in M$, elementul zero al mulțimii N:

$$\mathbf{0}\varphi = 0. \tag{1.3}$$

Operații cu operatori

a. Adunarea operatorilor. Suma operatorilor **0** și **U** este operatorul **0** + **U** definit de relația:

$$(\mathbf{0}+\mathbf{U})\varphi = \mathbf{0}\varphi + \mathbf{U}\varphi. \tag{1.4}$$

Se observă că suma a doi operatori este asociativă.

Exemplu. Dacă cei doi operatori sînt $\mathbf{0} = \mathbf{x}$ și $\mathbf{U} = \frac{d}{dx}$ și u (x) este o funcție, atunci suma operatorilor aplicată funcției respective are următorul sens:

$$(\mathbf{0}+\mathbf{U})\, u(x) = \left(\mathbf{x} + \frac{d}{dx}\right) u(x) = xu(x) + \frac{du(x)}{dx}.$$

b. Produsul operatorilor. Se numește produsul operatorilor **0** și **U**, în această ordine, operatorul **0 U** definit de relația:

$$(\mathbf{0U})\,\varphi = \mathbf{0}\,(\mathbf{U}\varphi). \tag{1.5}$$

De obicei produsul operatorilor nu este comutativ:

$$\mathbf{0U} \neq \mathbf{U0} \tag{1.6}$$

Exemplu. Din operatorii de mai sus **x** și $\frac{d}{dx}$ se poate forma operatorul produs $\mathbf{P} = \mathbf{x}\frac{d}{dx}$, care are următorul sens:

$$\mathbf{P}u(x) = \mathbf{x}\frac{du(x)}{dx} = xu'.$$

Biblioteca Facultății de Chimie

c. Ridicarea la putere. Puterile întregi și pozitive ale unui operator se obțin aplicînd de mai multe ori operatorul considerat. Aceasta are sens dacă mulțimea N este inclusă în M ($N \subset M$) sau cu alte cuvinte dacă orice element al lui N este și element al lui M. Ridicarea la putere se definește astfel:

$$\mathbf{0}\,(\mathbf{0}\varphi) = \mathbf{0}^2\varphi. \tag{1.7}$$

d. Extinderea operatorilor. Fie operatorii **0** și **U** cu mulțimile de definiție $M_{\mathbf{0}}$ și $N_{\mathbf{U}}$ între care există relația $N_{\mathbf{U}} \subset M_{\mathbf{0}}$. Dacă pentru orice $\varphi \in N_{\mathbf{U}}$ avem:

$$\mathbf{0}\varphi = \mathbf{U}\varphi. \tag{1.8}$$

operatorul **0** se numește extinderea operatorului **U** iar **U** se numește *restricția* lui **0**.

1.1. TIPURI DE OPERATORI

a. Operatori comutativi. Dacă produsul a doi operatori **0** și **U** satisface relația:

$$\mathbf{0}\ \mathbf{U} = \mathbf{U}\ \mathbf{0} \tag{1.9}$$

operatorii se numesc comutativi sau permutabili. Această relație este evidentă pentru operatorul unitate sau identitate **I**:

$$\mathbf{0}\ \mathbf{I} = \mathbf{I}\ \mathbf{0}.$$

b. Operatori aditivi. Se numește operator aditiv un operator **A** definit în spațiul vectorial E, cu valori în spațiul vectorial F, care satisface relația:

$$\mathbf{A}\,\varphi_1 + \mathbf{A}\,\varphi_2 = (\varphi_1 + \varphi_2), \tag{1.10}$$

pentru orice φ_1, $\varphi_2 \in E$.

c. Operator omogen. Se numește operator omogen **0** un operator **0** definit în spațiul vectorial E cu valori în spațiul vectorial F care satisface relația:

$$\mathbf{0}(\lambda\varphi) = \lambda\,\mathbf{0}(\varphi), \tag{1.11}$$

pentru orice $\varphi \in E$ și orice scalar λ.

d. Operator liniar. Un operator aditiv și omogen **L** se numește operator liniar:

$$\mathbf{L}(\varphi_1+\varphi_2)=\mathbf{L}\varphi_1+\mathbf{L}\varphi_2 \quad \text{și} \quad \mathbf{L}(\lambda\varphi)=\lambda\mathbf{L}\varphi, \tag{1.12}$$

pentru orice φ_1, $\varphi_2 \in E$ și orice scalar λ.

e. Operator inversabil. Dacă există operatorul $\mathbf{T}^{-1}$ atunci operatorul **T** se numește inversabil.

f. Operator invers. Un operator $\mathbf{T}^{-1}$ se numește operator invers al operatorului **T** cînd există relația:

$$\mathbf{T}^{-1}\mathbf{T}=\mathbf{I}, \tag{1.13}$$

unde **I** este operatorul identitate. Pentru ca operatorul **T** să aibă un operator invers este necesar și suficient ca ecuația $\mathbf{T}\varphi=0$ să admită soluția unică $\varphi=0$.

g. Operator liniar autoadjunct. Să considerăm un spațiu* hilbert H separabil, real sau complex. Ne interesează operatorii liniari definiți pe H, cu valori tot în H. Cu elementele x și y ale spațiului H se poate defini produsul scalar (x, y) tot pe H.

Pentru orice operator liniar **O** definit pe H și orice element $y \in H$, există un element unic $y^+ \in H$, astfel încît pentru orice $x \in H$ să existe relația:

$$(\mathbf{O}\,x,y)=(x,y^+) \tag{1.14}$$

iar $\|y^+\| \leqslant \|\mathbf{O}\| \cdot \|y\|$. Dacă se scrie $y^+=\mathbf{O}^+y$ rezultă

$$(\mathbf{O}\,x,y)=(x,\ \mathbf{O}^+y) \tag{1.15}$$

---

* Se înțelege prin *spațiu* o mulțime de elemente, avînd o anumită structură. Cînd elementele sînt vectori, mulțimile au structură de spațiu vectorial, cînd elementele sînt puncte, mulțimile au structură de spații metrice sau topologice.

Citățm tipurile de spații: banach, afin, proectiv, euclidian, conform, hilbert, metric, numeric, riemanian, topologic, vectorial, etc.

Spațiul hilbert este un spațiu vectorial E peste corpul Z al numerelor complexe în care s-a definit un produs scalar complex (produs hermitic) $(x|\ y)=(x, y)$ între două elemente x, $y \in E$, cu următoarele relații de definiție:

1. $(x+y|\ z)=(x|\ z)+(y|\ z)$. (distributiv)
2. $(\alpha x|\ y) \quad =\alpha\,(x|\ y)\ \ \alpha \in z$. (omogen)
3. $(y|\ x) \quad =(x|\ y)^*$. (simetrie hermitică)
4. $(x|\ x) \geqslant 0$ iar $(x|\ x)=0$.

Dacă scalarii și produsul scalar sînt reali se spune că E este un spațiu hilbert real.

Un spațiu hilbert care este spațiu topologic separabil se numește spațiu hilbert separabil. Un spațiu topologic E este separabil dacă are o submulțime densă numărabilă.

și $\mathbf{O}^+$ se numește operatorul adjunct sau conjugat lui **O**. Se poate arăta că $\|\mathbf{O}^+\|$ este liniar și că $\|\mathbf{O}^+\|=\|\mathbf{O}\|$. Dacă **O** și **U** sînt doi operatori liniari definiți pe H, atunci:

$$(\mathbf{O}+\mathbf{U})^+=\mathbf{O}^++\mathbf{U}^+, \tag{1.16}$$

$$(\lambda\,\mathbf{O})^+=\lambda^+\mathbf{O}^+, \tag{1.17}$$

$$(\mathbf{U}\,\mathbf{O})^+=\mathbf{O}^+\mathbf{U}^+. \tag{1.18}$$

Dacă $\mathbf{O}^+$ coincide cu **O**, operatorul **O** se numește operator autoadjunct sau hermitic, satisfăcînd deci condiția:

$$(\mathbf{O}\,x,y)=(x\,\mathbf{O}\,y), \tag{1.19}$$

oricare ar fi x, $y \in H$. Dacă H este un spațiu real **O** se numește operator simetric.

1.1.1 Proprietățile operatorilor autoadjuncți

Dacă doi operatori **O** și **P** sînt permutabili între ei, adică $\mathbf{O}\,\mathbf{P}=\mathbf{P}\,\mathbf{O}$, atunci operatorul $\mathbf{O}\,\mathbf{P}$ este autoadjunct și invers.

În adevăr:

$$\int f^*\,\mathbf{O}\,\mathbf{P}\,v\,dx=\int f^*\,\mathbf{O}\,(\mathbf{P}v)\,dx. \tag{1.20}$$

Deoarece **O** și **P** sînt operatori autoadjuncți avem:

$$\int f^*\,\mathbf{O}\,(\mathbf{P}\,v)\,dx=\int(\mathbf{O}f)^*\,\mathbf{P}\,v\,dx=\int(\mathbf{P}\,\mathbf{O}\,U)^*\,v\,dx \tag{1.21}$$

Întrucît operatorii **O** și **P** sînt și comutativi, adică $\mathbf{O}\,\mathbf{P}=\mathbf{P}\,\mathbf{O}$ rezultă:

$$\int f^*\,\mathbf{O}\,\mathbf{P}\,v\,dx=\int(\mathbf{O}\,\mathbf{P}\,U)^*\,v\,dx. \tag{1.22}$$

Relația arată că operatorul produs este autoadjunct.

Toate puterile $\mathbf{O}^n$ ale unui operator autoadjunct **O** sînt de asemenea operatori autoadjuncți.

Dacă pentru operatorul autoadjunct **O** avem relația:

$$(\mathbf{O}x,\ x)=0$$

pentru orice vectori $x \in H$, atunci $\mathbf{O}=0$, adică operatorul **O** este operatorul nul.

Operatorul invers unui operator autoadjunct inversabil este și el autoadjunct.

Operatorul autoadjunct $\mathbf{O}$ se numește pozitiv definit dacă:

$$(\mathbf{O}\,x,\,x)\geqslant 0,$$

pentru orice $x\in H$, și

$$(\mathbf{O}\,x,\,x)=0$$

este echivalent cu $x=0$.

Pătratul oricărui operator autoadjunct este un operator pozitiv definit. Aceiași afirmație se poate face pentru $\mathbf{O}\,\mathbf{O}^{+}$ și pentru $\mathbf{O}^{+}\mathbf{O}$ pentru orice operator liniar $\mathbf{O}$.

Produsul a doi operatori comutativi, care sînt pozitiv definiți este de asemenea pozitiv definit și deci autoadjunct.*

1.1.2 Valorile proprii și funcțiile proprii ale operatorilor liniari

Dacă se aplică operatorul $\mathbf{O}$ unei funcții f, continuă, finită și univocă pentru orice valori ale lui x, se obține uneori funcția înmulțită cu o constantă:

$$\mathbf{O}f=\lambda f. \tag{1.23}$$

Dacă această relație are loc, atunci funcția f se numește funcție proprie a operatorului $\mathbf{O}$ și λ se numește valoare proprie a operatorului, corespunzătoare funcției proprii f.

Dacă unei valori proprii a unui operator îi corespund mai multe funcții proprii distincte, se spune în acest caz că avem de a face cu o degenerare. Numărul funcțiilor care corespund aceleiași valori proprii se numește grad de degenerare.

Exemple. 1. Fie operatorul $\mathbf{O}=-\dfrac{d^2}{d\,x^2}$ și funcția $f=\cos 4x$. Relația de mai sus devine:

$$\mathbf{O}f=-\frac{d^2}{d\,x^2}\cos 4\,x=16\cos 4\,x.$$

Condițiile de mărginire, continuitate și univocitate pe întregul domeniu de variație al variabilelor independente se numesc condiții standard.

---

* Există și alte tipuri de operatori: operatori de proiecție, operator complet continuu, operator de contracțiune, operator mărginit, operator continuu.

Mulțimea valorilor proprii ale unui operator poartă numele de spectru al operatorului. Găsirea valorilor proprii se reduce la determinarea unei funcții care satisface ecuația valorii proprii și condițiile standard.

Dacă operatorul $\mathbf{O}$ este un operator diferențial, atunci problema revine la integrarea unei ecuații diferențiale și la găsirea soluțiilor care satisfac condițiile standard. Cînd soluțiilor admisibile le corespund numai anumite valori ale parametrului λ se spune că parametrul λ formează o mulțime sau un spectru discret. Cînd există soluții ce satisfac condițiile standard pentru valori continui ale lui λ, se spune că λ variază continuu, sau că λ formează un spectru continuu.

2. Să admitem că operatorul $\mathbf{O}=\dfrac{1}{i}\dfrac{d}{d\,x}$. Ecuația valorii proprii este:

$$\frac{1}{i}\frac{d}{dx}f=\lambda f.$$

Soluția acestei ecuații este:

$$f=e^{i\lambda x}=\cos\lambda x+i\,\sin\lambda x,$$

care satisface condițiile standard pentru orice valori ale lui λ real, pozitiv, negativ sau zero.

Dacă λ este imaginar sau complex, condiția de mărginire nu mai este îndeplinită. Fie $\lambda=i\alpha$ unde α este un număr real. În acest caz avem:

$$f=e^{i\lambda x}=e^{-\alpha x}.$$

Această funcție tinde spre infinit cînd $x\to-\infty$. Deci operatorul $\mathbf{O}$ admite un spectru continuu de valori proprii.

3. Pentru operatorul $\mathbf{O}=-\dfrac{d^2}{dx^2}+x^2$, ecuația valorii proprii se scrie:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2}+x^2\right)f=\lambda f,$$

sau

$$\frac{d^2f}{dx^2}+(\lambda-x^2)\,f=0.$$

care nu satisface condițiile standard decît pentru $\lambda=2n+1$, cu $n=0,\,1,\,2,\ldots$.

Operatorul de mai sus admite prin urmare un spectru discret de valori proprii, constînd din numerele pozitive impare 1, 3, 5...

1.1.3 Valorile proprii ale operatorilor autoadjuncți

Valorile proprii ale operatorilor autoadjuncți sînt reale.

Demonstrație. Fie v, una din funcțiile proprii ale operatorului $\mathbf{O}$. În acest caz se poate scrie ecuația valorii proprii λ a lui $\mathbf{O}$, corespunzătoare funcției v:

$$\mathbf{O}\,v=\lambda\,v. \tag{1.24}$$

Să presupunem că $v=f$. Vom avea:

$$\int f^* \mathbf{O}\, v\, \mathrm{d}x = \int v^* \mathbf{O}\, v\, \mathrm{d}x = \lambda \int v^* v\, \mathrm{d}x, \tag{1.25}$$

$$\int (\mathbf{O}\, f)^* v\, \mathrm{d}x = \int (\mathbf{O}\, v)^* v\, \mathrm{d}x = \lambda^* \int v^* v\, \mathrm{d}x. \tag{1.26}$$

Întrucît primii membri ai relaţiilor de mai sus sînt egali, din condiţia hermiticităţii, rezultă:

$$\lambda = \lambda^* \tag{1.27}$$

Exemple. 1. Fie operatorul $\mathbf{O}=x$. Deoarece x este o mărime reală, rezultă că:

$$x = x^*.$$

Criteriul hermiticităţii se scrie:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^* x\, v\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, f^*\, v\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} (x\, u)^*\, v\, \mathrm{d}x.$$

Criteriul hermiticităţii fiind îndeplinit, operatorul variabilă independentă este un operator autoadjunct.

2. Fie operatorul $\mathbf{O} = \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$. În acest caz $\mathbf{O}^* = -\frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$

Condiţia hermiticităţii se scrie pentru membrul întîi:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^* \mathbf{O}\, v \mathrm{d}x = \frac{1}{\mathrm{i}} \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\, \mathrm{d}x = \frac{1}{\mathrm{i}} f^* v \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{1}{\mathrm{i}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}f^*}{\mathrm{d}x}\, \mathrm{d}x.$$

Deoarece funcţiile f şi v sînt, prin ipoteză, de pătrat integrabil, rezultă că ele tind către zero cînd $x \to \pm\infty$.

Primul termen din integrarea de mai sus este zero.

Se obţine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*\, \mathbf{O}\, v\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}f^*}{\mathrm{d}x}\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{O}\, f)^* v\, \mathrm{d}x.$$

Urmează că $\frac{1}{i} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ este un operator autoadjunct.

3. Fie operatorul $\mathbf{O} = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$. În acest caz $\mathbf{O}^* = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$.

Se integrează de două ori prin părţi şi se ţine seama de faptul că funcţiile f^* şi v sînt continue şi se anulează la limitele de integrare:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^* \mathbf{O}\, v\, \mathrm{d}x = -\int_{-\infty}^{+\infty} f^* \frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}\, \mathrm{d}x = -f^* \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}f^*}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\, \mathrm{d}x =$$

$$= \frac{\mathrm{d}f^*}{\mathrm{d}x}\, v \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^2 f^*}{\mathrm{d}x^2}\, v\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{O}\, f)^*\, v\, \mathrm{d}x$$

Urmează din cele de mai sus că operatorul $\mathbf{O} = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ este autoadjunct.

1.1.4. Ortogonalitatea funcţiilor proprii ale operatorilor autoadjuncţi

Funcţiile proprii ale unui operator liniar autoadjunct sînt ortogonale între ele.

Două funcţii U_m şi U_n din sistemul de funcţii $U_1, U_2 \ldots U_n, \ldots$ se numesc ortogonale dacă este satisfăcută relaţia:

$$\int U_m\, U_n\, \mathrm{d}x = 0 \text{ pentru } m \neq n. \tag{1.28}$$

Integrarea se face asupra întregului domeniu de variaţie a variabilelor independente.

În cazul unor funcţii complexe definiţia ortogonalităţii devine:

$$\int U_m^*\, U_n \mathrm{d}x = 0. \tag{1.29}$$

Demonstraţie. Întrucît U_m şi U_n sînt funcţii proprii se poate scrie:

$$\mathbf{F} U_m = \lambda_m U_m \quad \text{şi} \quad \mathbf{F}\, U_n = \lambda_n\, U_n. \tag{1.30}$$

Presupunem că $\lambda_m \neq \lambda_n$. Deoarece $\mathbf{F}$ este un operator autoadjunct, valorile sale proprii sînt reale şi deci $\lambda_m = \lambda_m^*$ şi $\lambda_n = \lambda_n^*$. Din cauza hermiticităţii se poate scrie condiţia:

$$\int U_m^*\, \mathbf{F}\, U_n\, \mathrm{d}x = \int (\mathbf{F}\, U_m)^* U_n\, \mathrm{d}x, \tag{1.31}$$

şi ţinînd seama de relaţiile de mai sus, relaţia ultimă devine:

$$\lambda_n \int U_m^*\, U_n\, \mathrm{d}x = \lambda_m \int U_m^*\, U_n\, \mathrm{d}x, \tag{1.32}$$

de unde:

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int U_m^*\, U_n\, \mathrm{d}x = 0. \tag{1.33}$$

Deoarece $\lambda_n \neq \lambda_m$ rezultă:

$$\int U_m^*\, U_n\, \mathrm{d}x = 0. \tag{1.34}$$

Exemplu. Funcţiile $\sin n\varphi$ şi $\cos n\varphi$ sînt ortogonale fiindcă:

$$\left.\begin{aligned} \int_{-\pi}^{+\pi} \sin n\varphi \sin m\varphi\, \mathrm{d}\varphi = 0 \\ \int_{-\pi}^{+\pi} \cos n\varphi \cos m\varphi\, \mathrm{d}\varphi = 0 \end{aligned}\right\} \text{pentru } m \neq n.$$

1.1.5. Normarea funcţiilor proprii

Funcţiile care satisfac condiţia:

$$\int U_n^* U_n \, dx = 1, \tag{1.35}$$

se numesc normate. Funcţiile care aparţin sistemelor ortogonale se normează. Normarea funcţiilor se realizează prin înmulţire cu anumiţi factori, convenabili aleşi.

Exemplu. În cazul funcţiilor $\sin n\varphi$ şi $\cos n\varphi$ avem:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \sin^2 n\varphi \, d\varphi = \int_{-\pi}^{+\pi} \cos^2 n\varphi \, d\varphi = \pi.$$

Dacă toate funcţiile se înmulţesc cu $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$ atunci sistemul $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varphi \ldots,$ şi $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \varphi, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\varphi \ldots$ se numeşte ortogonal şi normat sau ortonormat.

Dacă la sistemul de mai sus adăugăm şi termenul $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ sistemul se numeşte complet, adică nu mai există altă funcţie care să fie ortogonală faţă de toate funcţiile sistemului.

1.1.6. Dezvoltarea după funcţii ortogonale

Se demonstrează că orice funcţie $U(x)$ de pătrat integrabil, pe întreg domeniul de variaţie al variabilelor independente, şi care satisface anumite condiţii, se poate dezvolta într-o serie, după un sistem complet de funcţii ortogonale şi normate: $U_1(x)$, $U_2(x)$, $U_3(x), \ldots U_n(x), \ldots$

Dezvoltarea în serie se poate scrie:

$$U(x) = C_1 U_1(x) + C_2 U_2(x) + \ldots + C_n U_n(x) + \ldots \tag{1.36}$$

În acest caz relaţiile de ortogonalitate şi normare

$$\int U_m^* U_n \, dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \tag{1.37}$$

permit să se calculeze coeficienţii dezvoltării de mai sus. Pentru găsirea unui coeficient C_k înmulţim ambii membrii ai dezvoltării de mai sus cu U_k^* şi integrăm:

$$\int U U_k^* dx = C_1 \int U_1 U_k^* dx + C_2 \int U_2 U_k^* dx + \ldots + C_n \int U_k U_k^* dx + \ldots \tag{1.38}$$

Ţinînd seama de relaţiile de ortogonalitate şi normare rezultă:

$$\int U U_k^* dx = C_k \tag{1.39}$$

Se poate arăta că din funcţii proprii degenerate se pot constitui combinaţii liniare care să fie ortogonale şi normate.

1.2. OPERATORII FUNDAMENTALI AI MECANICII CUANTICE

Postulatul I. La baza sistemului mecanicii cuantice stă următorul postulat: fiecărei variabile dinamice (coordonatele particulelor, componente ale cantităţii de mişcare, energie etc) din mecanica clasică îi corespunde în mecanica cuantică un operator liniar bine determinat care acţionează asupra funcţiei ψ care reprezintă comportarea particulelor studiate. În al doilea rînd se admite că între operatorii liniari au loc aceleaşi identităţi ca şi între mărimile corespunzătoare din mecanica clasică.

Operatorii fundamentali ai mecanicii cuantice sînt operatorii *coordonate* şi *componente ale impulsului*.

Operatorii coordonate. Operatorii mecanicii cuantice operează asupra funcţiei ψ, care este o funcţie de coordonate. Coordonatelor ca variabile independente li se asociază operatorul înmulţirii.

Astfel operatorul care corespunde coordonatei x transformă funcţia ψ în $x\psi$:

$$\mathbf{x}\psi = x\psi. \tag{1.40}$$

Energiei potenţiale care este o funcţie numai de coordonate, i se asociază operatorul înmulţirii prin funcţia respectivă.

Operatorii componente ale impulsului. Operatorul asociat componentei x a impulsului p_x, este operatorul care transformă funcţia ψ în $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x}$. Pentru cele trei componente se obţine următorul tablou:

Variabila dinamică în mecanica clasică	Operator în mecanica cuantică	
p_x	$\mathbf{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$	(1.41)
p_y	$\mathbf{p}_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$	(1.42)
p_z	$\mathbf{p}_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$	(1.43)

Se alege această corespondență pentru motivul că numai astfel se obțin relații în mecanica cuantică analoge cu cele din mecanica clasică.

Componentele momentului cinetic L_x, L_y, L_z au, în mecanica clasică expresii de tipul următor:

$$L_x = y\,p_z - z\,p_y \text{ etc.} \tag{1.44}$$

Conform regulilor de mai sus, operatorul $\mathbf{L}_x$ devine:

$$\mathbf{L}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) \text{etc.} \tag{1.45}$$

Energia cinetică T este legată de componentele cantității de mișcare p_x, p_y, p_z în mecanica clasică prin relația:

$$T = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{1.46}$$

Aceeași relație trebuie să aibă loc și între operatorii corespunzători ai mecanicii cuantice:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2). \tag{1.47}$$

Expresia pătratelor operatorilor $\mathbf{p}_x^2$, $\mathbf{p}_y^2$, $\mathbf{p}_z^2$ se obține astfel:

$$\mathbf{p}_x^2\psi = \mathbf{p}_x(\mathbf{p}_x\psi) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \text{ etc.}$$

Deci operatorul energiei cinetice $\mathbf{T}$ este:

$$\mathbf{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta, \tag{1.48}$$

unde Δ este operatorul laplacian.

Operatorul energiei totale (operatorul lui Hamilton sau hamiltonianul) devine:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) + \mathbf{U}\,(x, y, z) =$$

$$= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \mathbf{U}\,(x, y, z). \tag{1.49}$$

(operatorul $\mathbf{U}$ înseamnă înmulțirea funcției ψ cu U).

Operatorul hamiltonian în coordonate polare. Trecerea de la coordonatele carteziene la cele polare se face ținînd seamă de relațiile între acestea, date în figura 1.

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi,$$
$$z = r\cos\theta,$$
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \tag{1.50}$$
$$\cos\theta = \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}},$$
$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}.$$

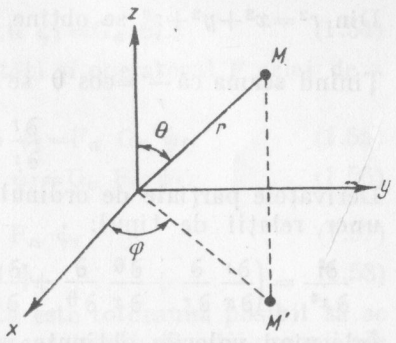


Fig. 1 Relațiile între coordonatele carteziene și cele polare.

Pe baza acestor relații se obțin derivatele parțiale de ordinul *I* și *II* date în tabelul alăturat:

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta \qquad \frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi \qquad \frac{\partial r}{\partial \varphi} = \sin\theta\sin\varphi$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}.$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \sin^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}(\cos^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)\frac{\partial}{\partial r} +$$
$$+\frac{1}{r^2}\cos^2\theta\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\cos\theta\sin^2\varphi}{\sin\varphi} - 2\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\theta} +$$
$$+\frac{1}{r^2}\frac{\sin^2\varphi}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2}\left(\sin\varphi\cos\varphi + \frac{\cos^2\varphi\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta} + \right.$$
$$\left. + \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \sin^2\theta\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}(\cos^2\theta\sin^2\varphi + \cos^2\varphi)\frac{\partial}{\partial r} +$$
$$+\frac{1}{r^2}(\cos^2\theta\sin^2\varphi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\cos\theta\cos^2\varphi}{\sin\theta} - 2\sin\theta\cos\theta\sin^2\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\theta} +$$
$$+\frac{1}{r^2}\frac{\cos^2\varphi}{\sin^2\varphi}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \frac{1}{r^2}\left(\sin\varphi\cos\varphi + \frac{\cos^2\theta\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta} + \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin^2\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin^2\theta}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{2}{r^2}\sin\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}.$$

Derivatele parțiale de ordinul *I* se calculează de exemplu, astfel pentru $\frac{\partial r}{\partial z}$:

Din $r^2=x^2+y^2+z^2$ se obține $2r\,\partial r=2z\,\partial z$, deci $\frac{\partial r}{\partial z}=\frac{z}{r}$.

Ținînd seama că $\frac{z}{r}=\cos\theta$ se obține:

$$\frac{\partial r}{\partial z}=\cos\theta.$$

Derivatele parțiale de ordinul *II* se calculează prin intermediul unor relații de tipul:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}=\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right).$$

Înlocuind valorile obținute mai sus se obține operatorul laplacian în coordonate polare:

$$\Delta=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+$$
$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (1.51)$$

1.2.1. Relația între operatorii mecanicii cuantice și mărimile măsurabile

Postulatul II. Dacă prin măsurarea unei mărimi mecanice se obține numărul λ, atunci între operatorul **O** care reprezintă mărimea mecanică, funcția ψ care caracterizează starea în care se găsește sistemul și numărul λ, există relația:

$$\mathbf{O}\ \psi=\lambda\psi. \qquad (1.52)$$

Funcția ψ este funcția proprie a operatorului **O** iar λ este valoarea proprie a operatorului. Rezultatul unei măsuri a mărimilor fizice trebuie să fie un număr real, deci numerele λ sînt reale. Acest rezultat este exact pentru operatorii liniari autoadjuncți care au valori proprii reale.

În cazul în care starea sistemului este caracterizată de mai multe funcții ψ_i care satisfac relația:

$$\mathbf{O}\ \psi_i=\lambda_i\ \psi_i, \qquad (1.53)$$

se obține un spectru de valori proprii λ_i.

1.2.2. Funcții proprii comune

Dacă există un grup de funcții ψ_i, care sînt în același timp funcții proprii ale operatorilor **F** și **G**, atunci cei doi operatori comută. De fapt avem:

$$\mathbf{F}\ \psi_i=F_a\ \psi_i \text{ și } \mathbf{G}\ \psi_i=G_a\ \psi_i. \qquad (1.54)$$

Aplicînd operatorul **G** primei egalități și operatorul **F** celei de a doua, se obține:

$$\mathbf{G}\ \mathbf{F}\ \psi_i=\mathbf{G}\ F_a\ \psi_i=F_a\ \mathbf{G}\ \psi_i=F_a\ G_a\ \psi_i, \qquad (1.55)$$

$$\mathbf{F}\ \mathbf{G}\ \psi_i=\mathbf{F}\ G_a\ \psi_i=G_a\mathbf{F}\ \psi_i=G_a\ F_a\ \psi_i. \qquad (1.56)$$

Întrucît

$$F_a\ G_a\ \psi_i=G_a\ F_a\ \psi_i \qquad (1.57)$$

urmează că

$$\mathbf{G}\ \mathbf{F}\ \psi_i=\mathbf{F}\ \mathbf{G}\ \psi_i. \qquad (1.58)$$

Dacă doi operatori **F** și **G** comută este totdeauna posibil să se găsească un grup de funcții comune care să fie funcții proprii ale lui **F** și **G** în același timp.

Dacă operatorii **F** și **G** comută există funcții proprii comune, adică există o stare care este autostare în același timp pentru **F** și **G** și deci mărimile fizice F și G pot avea în același timp valori bine definite. Dacă cei doi operatori nu comută, nu există funcții proprii comune, și mărimile fizice nu pot avea în același timp valori bine definite.

Exemplu. *Principiul nedeterminării al lui* Heisenberg. Operatorii coordonate (de ex. **x**) și cei ai momentelor conjugate (de ex. $\mathbf{p}_x=m\,\dot{\mathbf{x}}=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$) nu comută. Astfel:

$$\mathbf{x}\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\neq\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}(\mathbf{x}\ \psi)=\frac{h}{2\pi i}\psi+x\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Dacă coordonatele unei particule vor avea valori bine definite, momentul nu va avea valoare bine definită ci măsurîndu-l va avea o valoare medie.

1.2.3. Teorema necombinării

Dacă **F** și **G** sînt doi operatori care comută și ψ_i și ψ_j sînt două funcții proprii pentru două valori proprii diverse F_i și F_j ale lui F, atunci integrala:

$$(\psi_j,\ \mathbf{G}\ \psi_i) \qquad (1.59)$$

va fi nulă. Să luăm funcția $\mathbf{FG}\,\psi_i$ și să o dezvoltăm în serie de funcții degenerate ortogonale ψ_j (F):

$$\mathbf{F}\,\mathbf{G}\,\psi_i=\sum_j(\psi_j,\ \mathbf{F}\,\mathbf{G}\,\psi_i)\,\psi_j=\sum_j(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\mathbf{F}_i\,\psi_i)\,\psi_j=\sum_j \mathrm{F}_i\,(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)\,\psi_j. \tag{1.60}$$

Pe de altă parte vom avea:

$$\mathbf{G}\,\mathbf{F}\,\psi_i=\sum_j(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\mathbf{F}\,\psi_i)\,\psi_j=\sum_j(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\mathrm{F}_i\,\psi_i)\,\psi_j=\sum_j \mathrm{F}_i\,(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)\,\psi_j. \tag{1.61}$$

Întrucît $\mathbf{G}\,\mathbf{F}\,\psi_i=\mathbf{F}\,\mathbf{G}\,\psi_i$ vom avea de asemenea:

$$\sum_j F_i\,(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)\,\psi_j=\sum_j F_j\,(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)\,\psi_j \text{ sau}$$

$$(F_i-F_j)\,(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)=0, \text{ adică}$$

$$(\psi_j,\ \mathbf{G}\,\psi_i)=0, \text{ dacă } F_i\neq F_j. \tag{1.62}$$

Se poate trage concluzia că o integrală $(\psi_a,\ \mathbf{G}\,\psi_b)$ va putea fi diferită de zero dacă există un operator **F** care comută cu **G** numai dacă ψ_a și ψ_b aparțin la aceiași valoare proprie a lui **F**.

1.2.4. Valori medii

În mecanica cuantică se admite că mărimile fizice observabile nu sînt exact măsurabile cel puțin în sisteme microscopice. Observațiile noastre perturbă sistemul și rezultatul măsurătorii este diferit de la caz la caz. Se vorbește de probabilitatea ca o anumită mărime să aibă o valoare dată, nu de siguranța ca o mărime să aibă o valoare dată. Pentru aceste motive se definește valoarea cea mai probabilă a unei mărimi observabile sau valoarea sa medie $\overline{F}$ a unei mărimi F definită prin relația:

$$\overline{F}=\frac{(\psi,\ F\,\psi)}{(\psi,\ \psi)}. \tag{1.63}$$

Dacă ψ este normată relația de mai sus devine:

$$\overline{F}=(\psi,\ \mathbf{F}\,\psi). \tag{1.64}$$

Cunoașterea funcției de undă care descrie starea sistemului permite calcularea valorilor medii ale tuturor mărimilor mecanice.

Exemplu. Să se calculeze valoarea medie a lui x pentru starea normală a unui oscilator liniar. Funcția ψ care descrie această stare este:

$$\psi_0=\sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}}\,e^{-\frac{\alpha x^2}{2}},$$

unde $\alpha=\dfrac{4\pi^2 m\nu_0}{h}$.

Rezultă: $\overline{x}=\sqrt{\dfrac{\alpha}{\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} x\,e^{-\alpha x^2}\,dx=0.$

(integrala este nulă fiindcă funcțiile de sub integrală sînt impare)
Deci x este nul cum era de așteptat din condiții de simetrie.

1.2.5. Semnificația funcțiilor proprii

Funcțiile proprii descriu statistic comportarea particulelor. Funcțiile $\psi\,(x,\ y,\ z)$ se mai numesc funcții de undă. Ele nu au o semnificație fizică, ca atare.

Pe baza unor date experimentale, se admite că probabilitatea poziției particulei este definită de intensitatea undelor, adică de pătratul amplitudinei lui ψ. Întrucît ψ poate fi o mărime complexă și probabilitatea trebuie să fie totdeauna o mărime reală, nu vom putea lua drept măsură a intensității ψ^2 ci, pătratul modulului lui ψ, adică mărimea:

$$|\psi|^2=\psi^*\psi, \tag{1.65}$$

unde s-a notat că ψ^* mărimea complex conjugată cu ψ. Probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum $dx\,dy\,dz$ se scrie $\psi^*\psi\,dx\,dy\,dz$. Probabilitatea de a găsi particula în întregul cîmp de variație al variabilelor independente reprezintă o siguranță și este egală cu 1, ceea ce se poate scrie:

$$\iiint_0^\infty \psi^*\psi\,dx\,dy\,dz=\int\psi^*\psi\,dv=(\psi,\ \psi)=1. \tag{1.66}$$

2

SISTEME CU O SINGURĂ PARTICULĂ

2.1. ECUAȚIA LUI SCHRÖDINGER

Să considerăm operatorul energiei totale (hamiltonianul) **H**. Să scriem ecuația valorii proprii a acestui operator:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \tag{2,1}$$

În acest caz E are semnificația energiei totale. Întrucît energia totală are o valoare bine definită, adică măsurînd energia totală se obține totdeauna valoarea E și nu o serie de valori distribuite în jurul unei valori medii, se spune că E reprezintă o valoare proprie (autovaloare) a operatorului **H**, funcțiile ψ care descriu starea se numesc funcții proprii (autofuncții) ale operatorului **H**, iar starea se numește stare proprie (autostare).

Deoarece operatorul hamiltonian, în coordonate carteziene are expresia:

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \mathbf{V}, \tag{2.2}$$

ecuația de mai sus se poate scrie:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + \mathbf{V}\psi = E\psi, \tag{2.3}$$

unde **V** este operatorul energiei potențiale. Aceasta nu este altceva decît ecuația lui Schrödinger. În unități atomice ecuația lui Schrödinger, se scrie:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi + \mathbf{V}\psi = E\psi \tag{2.4}$$

Se cunoaște echivalența operatorilor laplacian Δ cu pătratul operatorului nabla ∇^2.

A rezolva ecuația lui Schrödinger înseamnă a găsi valorile proprii ale operatorului energiei și funcțiile proprii care să satisfacă ecuația de mai sus. Se observă astfel că operatorul energiei cinetice este:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta.$$

Ținînd seama că energia cinetică poate fi exprimată în funcție de impulsul total p sub forma:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

rezultă că operatorul unei componente $\mathbf{p}_x$ a impulsului va fi:

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial x},$$

cu expresii analoge pentru $\mathbf{p}_y$ și $\mathbf{p}_z$, ceea ce justifică alegerea acestor operatori în capitolul precedent.

2.1.1. Particula în cutia paralelipipedică

Admitem că în interiorul cutiei (a, b, c) potențialul este constant, iar pe pereți și în exterior, potențialul este infinit. Deci particula nu poate ieși din cutie (fig. 2).

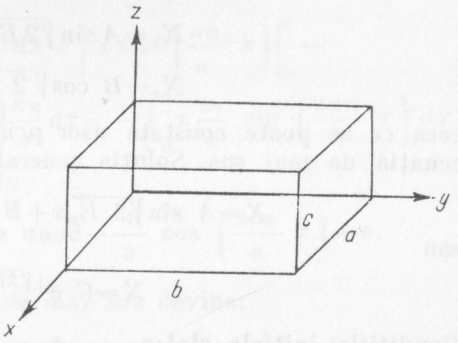


Fig. 2 Cutie paralelipipedică.

Ecuația lui Schrödinger ia forma simplă:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = E\psi, \tag{2.5}$$

sau

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi. \tag{2.6}$$

Dacă ψ este funcție de coordonate $\psi(x, y, z)$ și se poate scrie ca un produs de trei funcții care depind fiecare numai de una din coordonate:

$$\psi = X(x)\ Y(y)\ Z(z), \tag{2.7}$$

ecuația lui Schrödinger devine:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d^2X}{dx^2}YZ+\frac{d^2Y}{dy^2}XZ+\frac{d^2Z}{dz^2}XY\right)=EXYZ=$$
$$=(E_x+E_y+E_z)XZY. \tag{2.8}$$

Dacă energia particulei se poate scrie ca sumă a energiilor după celei trei axe, ecuația este separabilă. Împărțind ecuația (2.8) cu XYZ se obține:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{Y}\cdot\frac{d^2Y}{dy^2}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{Z}\cdot\frac{d^2Z}{dz^2}\right)=$$
$$E_x+E_y+E_z. \tag{2.9}$$

Aceasta arată că ecuația se poate scrie ca trei ecuații separate cîte una pentru fiecare coordonată:

$$-\frac{d^2X}{dx^2}=2XE_x, \text{ etc.} \tag{2.10}$$

Două soluții particulare ale acestei ecuații sînt:

$$X_1=A\sin\sqrt{2E_x}\,x, \tag{2.11}$$

$$X_2=B\cos\sqrt{2E_x}\,x. \tag{2.12}$$

ceea ce se poate constata ușor prin derivare și introducere în ecuația de mai sus. Soluția generală a ecuației (2.10) este:

$$X=A\sin\sqrt{2E_x}x+B\cos\sqrt{2E_x}\,x, \tag{2.13}$$

sau

$$X=C\,e^{\pm\sqrt{2E_x}x}. \tag{2.14}$$

Condițiile inițiale sînt:

$X\neq 0$ pentru $0<x<a$

și

$X=0$ pentru $x=a,\ x=0$

Luînd în considerare una din soluții se observă că:

$X_1=A\sin\sqrt{2E_x}\,x=0$ pentru $x=0$,

și $X_1=A\sin\sqrt{2E_x}\,x=0$ pentru $x=a$.

Din trigonometrie se știe că dacă $\sin\alpha=0$, atunci $\alpha=n\pi$.

În cazul nostru: $\alpha=n\pi=\sqrt{2E_x}\cdot a$,

sau

$$E_x=\frac{n^2\pi^2}{2a^2} \tag{2.15}$$

Înlocuind valoarea lui E_x în ecuația (2.15) se obține:

$$X_1=A\sin\sqrt{\frac{2n^2\pi^2}{2a^2}}\,x=A\sin\frac{n\pi}{a}x. \tag{2.16}$$

Constanta A care reprezintă amplitudinea particulei se calculează din condiția de normare care se scrie:

$$A^2\int_{x=0}^{x=a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx=1.$$

Pentru integrare se notează: $\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)=u$; $dx=dv$ și deci:

$$2\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\cdot\frac{n\pi}{a}dx=du \text{ și } x=v.$$

$$I=\int_{x=0}^{x=a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx=\left|x\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right|_0^a-$$

$$-\int_0^a x2\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\frac{n\pi}{a}dx=-\int_0^a x\frac{n\pi}{a}\sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)dx.$$

Notăm din nou $x=u$, $dx=du$

și $\sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\frac{n\pi}{a}dx=dv$ de unde $-\frac{1}{2}\cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)=v$.

Cu aceste notații integrala de mai sus devine:

$$I=-\left|-\frac{x}{2}\cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right|_0^a-\frac{1}{2}\int_0^a\cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)dx=$$
$$=\frac{a}{2}-\frac{1}{2}\left|\frac{a}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right|_0^a=\frac{a}{2}.$$

În consecință:

$$A^2\frac{a}{2}=1 \text{ de unde } A=\sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Prin urmare soluțiile ecuațiilor (2.10) sînt:

$$X_1=\sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n_x\pi}{a}\ x, \tag{2.17}$$

$$Y_1=\sqrt{\frac{2}{b}}\ \sin\frac{n_y\pi}{b}\ y, \tag{2.18}$$

$$Z_1=\sqrt{\frac{2}{c}}\ \sin\frac{n_z\pi}{c}\ z. \tag{2.19}$$

Funcția $\psi\ (x,\ y,\ z)$ devine:

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{V}}\ \sin\frac{n_x\pi}{a}x\ \sin\frac{n_y\pi}{b}\ y\ \sin\frac{n_z\pi}{c}\ z, \tag{2.20}$$

unde $V=abc$.
Energia totală devine:

$$E_{tot}=E_x+E_y+E_z=\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right). \tag{2.21}$$

Se poate trage concluzia că energia totală a sistemului, depinde de niște numere întregi, numite numere cuantice. Energia sistemului are un spectru discret de valori, este cuantificată. Sistemul se găsește în autostare. Autofuncțiile X, Y, Z se pot reprezenta ca niște unde sinusoidale în cutia respectivă.

2.1.2. **Particula în cîmp central**

Să studiem mișcarea unei particule legată de un centru cu o forță $\frac{k}{r^2}$ ce corespunde unei energii $-\frac{k'}{r}$. Problema este analogă mișcării unui electron în jurul nucleului (atom de hidrogen sau hidrogenoid).

Dacă nucleul are sarcina Z^+, energia potențială ia forma $-\frac{Ze}{r}$ și ecuația lui S c h r ö d i n g e r devine:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi-\frac{Z}{r}\psi=E\psi, \tag{2.22}$$

sau în coordonate polare:

$$-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-$$
$$-\frac{Z}{r}\psi=E\psi.$$

Înmulțind cu r^2 și ordonînd termenii se obține:

$$-\frac{1}{2}\left[r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+2r\frac{\partial\psi}{\partial r}+2Zr\psi+2r^2E\psi-\right]-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]=0.$$

Se propune o soluție de forma:

$$\psi\ (r,\ \theta,\ \varphi)=R\ (r)\cdot Y\ (\theta,\ \varphi), \tag{2.25}$$

care constă dintr-o parte radială $R\ (r)$ ce depinde numai de r și o parte unghiulară $Y\ (\theta\ \varphi)$ care depinde de θ și φ.

Ținînd seama de expresia lui $\psi\ (r,\ \theta,\ \varphi)$ care se introduce în ecuația (2.24) se împarte apoi aceasta prin produsul RY și se simplifică cu $\frac{1}{2}$, se obține:

$$\frac{1}{R}\left[r^2\frac{\partial^2R}{\partial r^2}+2r\frac{\partial R}{\partial r}\right]+2rZ+2r^2E=$$
$$=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2Y}{\partial\varphi^2}\right]. \tag{2.26}$$

Se observă că ecuația de mai sus constă dintr-o parte radială și una unghiulară. Fiecare parte va trebui să aibă o valoare constantă și independentă de valorile pe care le iau variabilele celeilalte părți. Întrucît suma celor două părți este zero, urmează că partea radială și partea unghiulară trebuie să aibă aceiași va-

loare absolută. Să punem această valoare absolută egală cu o constantă (constantă de separaţie), care este oportun să fie $l\,(l+1)$. Deci ecuaţia (2.26) devine:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left(\frac{2Z}{r}+2E-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R=0 \qquad (2.27)$$

şi

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+l\,(l+1)\,Y=0. \qquad (2.28)$$

Forma constantei de separare rezultă din condiţia de uniformitate şi continuitate a funcţiilor R şi Y. Pentru a arăta acest lucru să căutăm o soluţie particulară a ecuaţiei (2.27) scrisă fără membrul doi:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-c\;R=0. \qquad (2.29)$$

Încercînd soluţia $R=r^l$ se obţine

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}(r^l)\right]-c\;r^l=0$$

de unde $c=l(l+1)$.

2.1.3. Rezolvarea părţii radiale a ecuaţiei lui Schrödinger

În unităţi CGS, această ecuaţie se scrie:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)R-\frac{l\,(l+1)}{r^2}R=0. \qquad (2.30)$$

Considerînd funcţia de undă ca o undă sferică:

$$R\;(r)=\frac{u\,(r)}{r}$$

şi înlocuind în (2.30) după calculul derivatelor de ordinul *I* şi *II*, se obţine:

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{u}{r}=0 \qquad (2.31)$$

Ţinînd seamă de valoarea energiei din modelul clasic al lui Bohr:

$$E=-\frac{m\,e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

şi de valoarea lui n:

$$n=\frac{2\,m\,e^2}{n\,\hbar^2}\,r,$$

unde $r_1=\dfrac{\hbar^2}{m\,e^2}=a_0$ şi deci $n=\dfrac{2r}{nr_1}$, se obţine prin intermediul relaţiilor:

$$\frac{d}{\mathrm{d}r}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}=\frac{2\,m\,e^2}{n\,\hbar^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x};\quad\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}=\frac{4m^2\,e^4}{n^2\,\hbar^4}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2},$$

următoarea expresie simplificată a ecuaţiei (2.31):

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{u}{x}-\frac{l\,(l+1)}{x^2}\right]u=0. \qquad (2.32)$$

Să căutăm o soluţie asimptotică (pentru $x=0$ şi $x=\infty$) a acestei ecuaţii. Pentru $x\to 0$ primii doi termeni din paranteză se neglijează şi pentru ecuaţia:

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}-\frac{l\,(l+1)}{x^2}u=0, \qquad (2.33)$$

se propune soluţia $u\sim x^\alpha$. După derivare de două ori şi înlocuire în (2.33) se obţin două soluţii pentru α:

$$\alpha_1=l+1,$$
$$\alpha_2=-l,$$

dintre care a doua nu poate corespunde unui caz real.
Pentru $x\to\infty$, ecuaţia (2.32) devine:

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}-\frac{1}{4}u=0, \qquad (2.34)$$

pentru care se propune soluţia $u\sim e^{\alpha x}$. După derivare de două ori şi introducere în relaţia (2.34) se obţin pentru α valorile:

$$\alpha=\pm\frac{1}{2},$$

cu care se obţin soluţiile $e^{x/2}$ şi $e^{-x/2}$ dintre care prima nu corespunde unui caz real.

Variația funcției $u\ (x)$ în funcție de x (fig. 3) sugerează că este necesar să se găsească o curbă tangentă ambelor curbe, care poate avea forma:

$$u\ (x)=x^{l+1}f(x)\ e^{-x/2}. \tag{2.35}$$

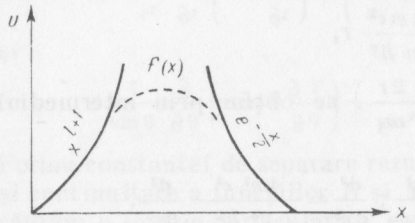


Fig. 3 Reprezentarea funcției u(x).

Pentru a găsi funcția $f\ (x)$ se derivă (2.35) de două ori și se introduce în ecuația (2.32). Se obține după calcule elementare:

$$x\frac{d^2f(x)}{dx^2}+\left[2(l+1)-x\right]\frac{d\ f(x)}{dx}+(n-l-1)f(x)=0. \tag{2.36}$$

Această ecuație corespunde polinoamelor asociate ale lui L a g u e r r e.

Polinoamele lui Laguerre. Pentru a obține ecuațiile diferențiale satisfăcute de polinoamele L a g u e r r e se consideră ecuația:

$$x\frac{dy}{dx}+(x-\alpha)y=0 \tag{2.37}$$

care după separarea variabilelor și integrare se poate constata că admite soluția:

$$y=x^{\alpha}\ e^{-x}. \tag{2.38}$$

Se diferențiază ecuația (2.37) de $(\alpha+1)$ ori cu ajutorul formulei lui L e i b n i z*, termen cu termen, și după ce se face substituția

$$z=\frac{d^{\alpha}y}{dx^{\alpha}},$$

se obține ecuația:

$$x\frac{d^2z}{dx^2}+(x+1)\frac{dz}{dx}+(\alpha+1)\ z=0. \tag{2.39}$$

---

* $(uv)^{n+1}=u^{n+1}v+(n+1)\ u^nv^1+\frac{n(n+1)}{2}\ u^{n-1}\ v^2+\ldots$ unde exponenții arată de cîte ori trebuie făcută derivarea.

Soluția acestei ecuații se exprimă cu ajutorul polinoamelor lui L a g u e r r e:

$$z=\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\ (x^{\alpha}\ e^{-x})=e^{-x}L_{\alpha}\ (x),$$

de unde

$$L_{\alpha}\ (x)=z\ e^{x}.$$

Se calculează derivatele de ordinul *I* și *II* al lui z în raport cu x, care se introduc în ecuația (2.39) și se obține:

$$x\frac{d^2L_{\alpha}\ (x)}{dx^2}+(1-x)\frac{dL_{\alpha}\ (x)}{dx}+\alpha\ L_{\alpha}\ (x)=0, \tag{2.40}$$

care reprezintă ecuația diferențială pentru polinoamele L a g u e r r e:

$$L_{\alpha}\ (x)=e^{x}\ \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\ (x^{\alpha}\cdot e^{-x}).$$

În continuare se diferențiază ecuația (2.40) de β ori (β număr întreg) cu formula L e i b n i z, termen cu termen. După ce se face substituția $f=\frac{d^{\beta}\ L_{\alpha}}{dx^{\beta}}$,

se obține ecuația diferențială a polinoamelor L a g u e r r e asociate:

$$x\frac{d^2f}{dx^2}+(\beta+1-x)\frac{df}{dx}+(\alpha-\beta)f=0, \tag{2.41}$$

care sînt:

$$f=\frac{d^{\beta}\ L_{\alpha}}{dx^{\beta}}=\frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}}\left[e^{x}\ \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\ (x^{\alpha}\ e^{-x})\right]=L_{\alpha}^{\beta}\ (x).$$

Din identitatea între (2.41) și (2.36) urmează că

$$\beta+1=2l+2 \qquad \text{sau} \qquad \beta=2\ l+1, \tag{2.42}$$

și

$$\alpha-\beta=n-l-1 \qquad \text{sau} \qquad \alpha=n+l. \tag{2.43}$$

Ecuaţia diferenţială pentru polinoamele L a g u e r r e asociate (2.41) sau (2.36) posedă soluţii satisfăcătoare numai dacă $\alpha-\beta$ este un număr pozitiv, de unde rezultă condiţia $n \geqslant l+1$ (cu $l=0,1, 2...n$). Tot din identitatea ecuaţiilor (2.41) şi (2.36) rezultă că funcţia $f(x)$ este dată de relaţia:

$$f(x)=L_{\alpha}^{\beta}(x)=L_{n+l}^{2l+1}(x).$$

Aceasta înseamnă că funcţia căutată $f(x)$ are expresia polinoamelor L a g u e r r e asociate, deci:

$$u(x)=x^{l+1}e^{-x/2}L_{n+l}^{2l+1}(x). \tag{2.44}$$

Funcţiile de undă radiale ale atomului de hidrogen sînt:

$$R(r)=\frac{u(r)}{r}=c\ x^{l}e^{-x/2}L_{n+l}^{2l+1}(x). \tag{2.45}$$

Constanta c se determină din condiţia de normare a funcţiei $R(r)$:

$$\int_0^R [R(r)]^2\ r^2\ dr=1, \tag{2.46}$$

sau

$$\int_0^{\infty} c^2\ x^{2l}\,e^{-x}\left(L_{n+l}^{2l+1}(x)\right)^2 r^2\ dr=1. \tag{2.47}$$

Rezolvînd integrala (2.47) după ce se face substituţia $r=\frac{na_0x}{2}$, unde a_0 este raza primei orbite a lui B o h r şi ţinînd seama de relaţiile (2.42) şi (2.43) se obţine:

$$c^2\left(\frac{na_0}{2}\right)^3 2n\frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}=1$$

de unde

$$c=\pm\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \tag{2.48}$$

În consecinţă soluţia părţii radiale a ecuaţiei lui S c h r ö d i n g e r pentru atomul de hidrogen este:

$$R(r)=-\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right), \tag{2.49}$$

care pentru un atom hidrogenoid devine:

$$R_{n,l}(r)=-\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-rZ/na_0}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2rZ}{na_0}\right). \tag{2.50}$$

Pentru simplificare se face uneori substituţia:

$$\rho=\frac{Z}{a_0}r.$$

cu care se obţine:

$$R_{n,l}(\rho)=-\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right). \tag{2.51}$$

Particularizînd această expresie pentru diferite orbite se obţin funcţiile radiale normate pentru atomii hidrogenoizi. Expresia explicită a funcţiilor $R_{nl}(r)$ pentru cîteva valori ale lui n şi l este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Funcţiile $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2Z^{3/2}e^{-Zr}$
2	0	$\frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}}(2-Zr)\,e^{-\frac{Zr}{2}}$
2	1	$\frac{Z^{5/2}}{2\sqrt{2}}r\,e^{-\frac{Zr}{2}}$
3	0	$\frac{Z^{3/2}}{9\sqrt{3}}\left(6-4Zr+\frac{4}{9}Z^2r^2\right)e^{-\frac{Zr}{3}}$
3	1	$\frac{2Z^{3/2}}{27\sqrt{6}}\left(4-\frac{2Zr}{3}\right)e^{-\frac{Zr}{3}}$
3	2	$\frac{Z^{7/2}}{81\sqrt{30}}4r^2\,e^{-\frac{Zr}{3}}$

Toate aceste funcţii proprii sînt normate şi ortogonale între ele.

2.1.4. Rezolvarea părţii unghiulare a ecuaţiei lui Schrödinger

Pentru rezolvarea ecuaţiei (2.28) se propune soluţia:

$$Y(\theta, \varphi)=Y'(\theta)\,\Phi(\varphi), \tag{2.52}$$

care se derivă de două ori şi se introduce în (2.28) obţinîndu-se:

$$\frac{\Phi(\varphi)}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y'}{\partial\theta}\right)+\frac{Y'(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+l(l+1)Y'=0.$$

După înmulţire cu $\sin^2\theta$ şi împărţire cu $Y'\Phi$ se obţine:

$$\frac{\sin\theta}{Y'}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y'}{\partial\theta}\right)+l(l+1)\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=m^2,$$

unde am considerat pe m^2 drept constantă de separaţie. Deci partea unghiulară a ecuaţiei lui Schrödinger se poate separa în două ecuaţii depinzînd fiecare numai de cîte o variabilă:

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y'}{\partial\theta}\right)+l(l+1)\sin^2\theta Y'=m^2Y', \tag{2.53}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-m^2\Phi. \tag{2.54}$$

Pentru rezolvarea ecuaţiei (2.54) se propune soluţia: (2.55)

$$\Phi(\varphi)=A\,e^{\pm im\varphi}.$$

Coeficientul A se obţine din condiţia de normare:

$$\int_0^{2\pi}|\Phi(\varphi)|^2\,d\varphi=A^2\int_0^{2\pi}e^{-im\varphi}\cdot e^{im\varphi}\,d\varphi=A^2\int_0^{2\pi}d\varphi=A^2\,|\varphi|_0^{2\pi}=$$

$$=2\pi\,A^2=1,$$

de unde

$$A=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}.$$

Deci soluţia ecuaţiei (2.54) este:

$$\Phi(\varphi)=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cdot e^{\mp im\varphi}. \tag{2.56}$$

După o rotaţie de 2π în jurul nucleului electronul trebuie să revină la poziţia iniţială, ceea ce implică condiţia:

$$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi),$$

adică:

$$e^{im\varphi}=e^{im(\varphi+2\pi)}\ \text{sau}\ 1=e^{im2\pi}.$$

Utilizînd formula lui Euler rezultă:

$$e^{im2\pi}=\cos 2\pi m+i\sin 2\pi m=1,$$

relaţie care nu este satisfăcută decît dacă m este un număr întreg, pozitiv sau negativ.

Pentru rezolvarea ecuaţiei (2.53) facem substituţia:

$$\cos\theta=x\ \text{şi}\ \sin\theta=\sqrt{1-x^2}.$$

După calcularea derivatelor parţiale în raport cu x se substituie în ecuaţia (2.53), se împarte cu $(1-x^2)$ şi se obţine:

$$(1-x^2)\frac{d^2Y'}{dx^2}-2x\frac{dY'}{dx}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]Y'=0. \tag{2.57}$$

Aceasta este ecuaţia corespunzătoare polinoamelor lui Legendre asociate.

Polinoamele Legendre. Să considerăm ecuaţia:

$$(1-x^2)\frac{dy}{dx}+2\,lny=0, \tag{2.58}$$

unde l este un număr întreg ($l=0, 1, 2, 3\ldots$).
Ecuaţia (2.58) se poate scrie:

$$\frac{dy}{y}=l\frac{d(1-x^2)}{1-x^2}, \tag{2.59}$$

care integrată furnizează expresia:

$$\ln y=\ln(1-x^2)^l.$$

Deci soluţia ecuaţiei (2.58) este:

$$y=c\,(1-x^2)^l$$

Derivăm ecuaţia (2.58) termen cu termen de $(l+1)$ ori după formula lui L e i b n i z şi după substituţia:

$$z=\frac{d^l y}{dx^l}=\frac{d^l\,[c\,(1-x^2)^l]}{dx^l}, \tag{2.60}$$

se obţine:

$$(1-x^2)\frac{d^2z}{dx^2}-2x\frac{dz}{dx}+l\,(l+1)\,z=0, \tag{2.61}$$

care corespunde polinoamelor lui L e g e n d r e simple. Introducînd expresia constantei c:

$$c=\frac{(-1)^l}{2^l l!},$$

atunci z constituie polinomul L e g e n d r e de gradul l:

$$z=P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\cdot\frac{d^l(x^2-1)^l}{dx^l}. \tag{2.62}$$

Pentru a obţine polinoamele lui L e g e n d r e asociate se derivă ecuaţia (2.58) de $l+m+1$ ori termen cu termen după formula lui L e i b n i z şi se înlocuiesc în (2.58) cei doi termeni derivaţi de $l+m+1$ ori. Făcînd substituţia:

$$u=\frac{d^{l+m}y}{dx^{l+m}}, \tag{2.63}$$

ecuaţia respectivă devine:

$$(1-x^2)\frac{d^2u}{dx^2}-2x\,(m+1)\frac{du}{dx}+(l-m)(l+m+1)\,u=0 \tag{2.64}$$

Dacă se notează:

$$u=f(1-x^2)^{-m/2} \tag{2.65}$$

care se derivează de două ori şi se fac înlocuirile în ecuaţia (2.64), după simplificare cu $(1-x^2)^{-m/2}$ se obţine:

$$(1-x^2)\frac{d^2f}{dx^2}x-2x\frac{df}{dx}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]f=0 \tag{2.66}$$

Ecuaţia (2.66) este cunoscută sub numele de ecuaţia L e g e n d r e asociată şi funcţia:

$$f=P_l^m(x),$$

reprezintă polinomul L e g e n d r e asociat de gradul m şi de ordinul l. Ecuaţia (2.65) arată că:

$$f=(1-x^2)^{m/2}\quad u=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x).$$

Corelînd această expresie cu (2.63) şi (2.59) şi ţinînd seama de expresia constantei c, se obţine:

$$f=P_l^m(x)=\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l. \tag{2.67}$$

Polinomul L e g e n d r e asociat (2.67) este soluţie a ecuaţiei (2.66). Relaţia (2.67) arată că $m\leqslant l$, iar dacă $m>l$, $P_l^m(x)$ tinde către zero.

Polinoamele L e g e n d r e asociate formează un sistem de funcţii ortogonale în intervalul $-1\leqslant x\leqslant 1$.

Polinoamele L e g e n d r e asociate sînt soluţii ale ecuaţiei (2.53).

Exemplu. Polinomul L e g e n d r e de ordinul $l=3$ şi gradul $m=2$ se obţine astfel:

$$P_3^2(x)=\frac{(1-x^2)}{3!\,8}\left[\frac{\partial^5}{\partial x^5}(x^6-3x^4+3x^2-1)\right]=\frac{(1-x^2)}{48}\left[\frac{\partial^4}{\partial x^4}(6x^5-12x^3+6x)\right]=$$

$$\ldots=\frac{1-x^2}{48}\left[\frac{\partial}{\partial x}(360\,x^2-72)\right]=\frac{1-x^2}{48}(720\,x)=15\,x(1-x^2),$$

sau $P_3^2(\cos\theta)=15\sin^2\theta\cos\theta$.

Soluţiile ecuaţiei lui S c h r ö d i n g e r sînt date în tabelul 2.

2.1.5. Proprietăţile părţii unghiulare Armonice de suprafaţă

Funcţiile proprii $Y(\theta,\varphi)$ conţin un termen $e^{\mp im\varphi}$ care le imprimă un caracter imaginar. Combinînd liniar perechile de funcţii ce aparţin lui m şi $-m$ după schema:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}(e^{im\varphi}+e^{-im\varphi})=\sqrt{2}\cos m\varphi, \tag{2.68}$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}(e^{im\varphi}-e^{-im\varphi})=\sqrt{2}\sin m\varphi, \tag{2.69}$$

Funcții proprii hidrogenoide

ψ_{nlm}	$(nl)_{x,y,z}$	$R_{nl}Y(\theta,\varphi)$ (imaginare) = $R_{nl}\,P_l^m(\cos\theta)\,e^{im\varphi} = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m$	$R_{nl}Y(\theta,\varphi)$ (real) = $R_{nl}\,P_l^m(\cos\theta)\begin{Bmatrix}\cos\\ \sin\end{Bmatrix} m\varphi$	$f(x,y,z)$	$\lvert\Theta_{l,m}\rvert^2$	$\sum_{m=-l}^{m=+l}\lvert\Theta_{l,m}\rvert^2$
100	$(1s)$	$R_{10}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{10}$	$A_{10}\,R_1(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
200	$(2s)$	$R_{20}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2\pi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{20}$	$A_{20}\,R_2(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
210	$(2p)_z$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\cos\theta$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,z\sim z$	$\frac{3}{2}\cos^2\theta$	$\frac{3}{2}$
211	$(2p)_x$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\,\sin\theta\cos\varphi$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,x\sim x$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
21—1	$(2p)_y$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,y\sim y$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
300	$(3s)$	$R_{30}\sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{30}$	$A_{30}\,R_3(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Tabelul 2 *(continuare)*

310	$(3p)_z$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{31}\sqrt{3}\cos\theta$	$A_{31}\,R_3(r)\frac{1}{r}\,z\sim z$	$\frac{3}{2}\cos^2\theta$	$\frac{3}{2}$
311	$(3p)_x$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{31}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$	$A_{31}\,R_3(r)\frac{1}{r}\,x\sim x$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
31—1	$(3p)_y$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{31}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$	$A_{31}\,R_3(r)\frac{1}{2}\,y\sim y$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
320	$(3d)_{z^2}$	$R_{32}\sqrt{\frac{5}{8}}(\cos^2\theta-1)\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\theta-1)$	$A_{32}\,R_3(r)\frac{1}{2\sqrt{6}\,r^2}\cdot(3z^2-r^2)\sim z^2$	$\frac{5}{8}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{5}{2}$
321	$(3d)_{xz}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{3}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$	$A_{32}\,R_3(r)\frac{1}{r^2}\,xz\sim xz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$	$\frac{5}{2}$
32—1	$(3d)_{yz}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\,R_3\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$	$A_{32}\,R_3(r)\frac{1}{r^2}\,yz\sim yz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$	$\frac{5}{2}$
322	$(3d)_{x^2-y^2}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\cos 2\varphi =$ $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{32}\sqrt{5}\,\sin^2\theta\,(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)$	$A_{32}\,R_3(r)\frac{1}{2r^2}\cdot(x^2-y^2)\sim(x^2-y^2)$	$\frac{15}{16}\sin^4\theta$	$\frac{5}{2}$
32—2	$(3d)_{xy}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\sin 2\varphi =$ $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{32}\sqrt{5}\sin^2\theta\,2\sin\varphi\cos\varphi$	$A_{32}\,R_3(r)\frac{1}{2r^2}\cdot 2\,xy\sim xy$	$\frac{15}{16}\sin^4\theta$	$\frac{5}{2}$

se obțin funcții reale. Astfel combinînd de exemplu pe $Y_{11}(\theta,\varphi)$ cu $Y_{1-1}(\theta,\varphi)$ se obțin funcțiile:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\,(f(\theta)\,e^{i\varphi}+f(\theta)\,e^{-i\varphi})=\sqrt{2}\,f(\theta)\,\cos\varphi=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\,\cos\varphi=$$

$$=\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{x}{2}\simeq kx \qquad (2.70)$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,(f(\theta)\,e^{i\varphi}-f(\theta)\,e^{-i\varphi})=\sqrt{2}f(\theta)\sin\varphi=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\sin\varphi=$$

$$=\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{y}{r}\simeq ky. \qquad (2.71)$$

În modul acesta se obțin funcții reale (v. tabelul 2). Funcțiile reale au avantajul că pun în evidență mai clar proprietățile direcționale ale funcțiilor proprii. Aceste funcții proprii reale de coordonatele x, y, z împart suprafața unei sfere cu centrul în centrul axelor de coordonate, în secțiuni pozitive sau negative separate de linii nodale. Datorită analogiei între aceste funcții $Y(\theta,\varphi)$ și vibrațiile coardei vibrante cu care se pot reprezenta funcțiile proprii ale unui electron într-o cutie, funcțiile $Y(\theta,\varphi)$ se numesc funcții sferice sau armonice de suprafață.

2.1.6. Momente. Semnificația numerelor cuantice m și l.

În cele ce urmează se va arăta că ecuațiile relative la partea unghiulară sînt ecuațiile autovalorii pătratului modulului momentului cantității de mișcare și al componentei sale în direcția z. Momentul cantității de mișcare orbitale în raport cu nucleul se scrie:

$$\vec{M}=m\vec{v}\Lambda\vec{r}=\vec{p}\Lambda\vec{r}. \qquad (2.72)$$

Componentele sale în lungul axelor x, y, z sînt:

$$M_x=yp_z-zp_y,$$
$$M_y=zp_x-xp_z,$$
$$M_z=xp_y-yp_x. \qquad (2.73)$$

Cu regulile cunoscute, operatorul $\mathbf{M}_z$ corespunzînd mărimii clasice M_z este:

$$\mathbf{M}_z=-i\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right). \qquad (2.74)$$

Să trecem la coordonate polare:

$$M_z=-i\left[r\,\sin\theta\,\cos\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)-\right.$$

$$\left.-r\,\sin\theta\,\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right]=$$

$$=-i\,[\cos^2\varphi+\sin^2\varphi]\,\frac{\partial}{\partial\varphi}=-i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Ecuația autovalorii se scrie:

$$\mathbf{M}_z\Phi=-i\,\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}=m\Phi. \qquad (2.75)$$

Aplicînd încă o dată $\mathbf{M}_z$ la cei doi membrii ai ecuației (2.75) se obține:

$$\mathbf{M}_z^2\Phi=m\,\mathbf{M}_z\,\Phi=-\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=m^2\Phi. \qquad (2.76)$$

Deoarece ecuația (2.76) este identică cu ecuația (2.54) urmează că componenta $\mathbf{M}_z$ a momentului unghiular ia valori bine definite, adică este în autostare. Aceste valori sînt date de $\pm m$ (în unități atomice) și de $\pm\,m\frac{h}{2\pi}$ (în unități CGS).

Funcțiile proprii ale componentei M_z sînt date de expresia:

$$\Phi_{\pm m}(\varphi)=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{\pm im\varphi}.$$

Întrucît acestea sînt funcții proprii în același timp pentru operatorul $\mathbf{H}$ și $\mathbf{M}_z$ cei doi operatori comută:

$$\mathbf{M}_z\mathbf{H}=-i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\,\mathbf{H}=-i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\,f(r,\theta)\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}=f(r,\theta)\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\left(-i\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)=\mathbf{H}\,\mathbf{M}_z.$$

Deoarece operatorii comută, energia E și componenta momentului M_z sînt în autostare și au în același timp valori bine definite.

Pentru operatorul $\mathbf{M}_x$ se obține următoarea expresie în coordonate polare:

$$\mathbf{M}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = \frac{h}{2\pi i}\left(r\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial z} - r\cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) =$$

$$= \frac{h}{2\pi i}\left(r\sin\theta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) -\right.$$

$$\left. - r\cos\theta\left(\frac{\partial r}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) = \frac{h}{2\pi i}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} -\right.\right.$$

$$\left.\left. - \operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \qquad (2.77)$$

sau în unități atomice:

$$\mathbf{M}_x = -i\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \qquad (2.78)$$

Prin metode asemănătoare se calculează $\mathbf{M}_y$:

$$\mathbf{M}_y = -i\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \qquad (2.79)$$

Ținînd seamă de rezultatele de mai sus se poate trece la $\mathbf{M}_x^2$, $\mathbf{M}_y^2$ și $\mathbf{M}_z^2$ cu care se poate calcula operatorul

$$\mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \operatorname{cotg}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (2.80)$$

Ecuația autovalorii lui $\mathbf{M}^2$ este:

$$-\mathbf{M}^2\,Y(\theta,\varphi) = \frac{\partial^2 Y}{\partial\theta^2} + \operatorname{cotg}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = -l(l+1)Y \qquad (2.81)$$

care este identică cu (2.28).

Se pot trage următoarele concluzii:

a. Momentul cantității de mișcare al electronului în atomul de hidrogen este în autostare. Modulul său are o valoare bine definită:

$$M = \sqrt{l(l+1)} \quad (\text{sau } \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)} \text{ în unități CGS}).$$

b. Întrucît funcțiile proprii $Y(\theta,\varphi)$ sînt autofuncțiuni pentru operatorii $\mathbf{H}$ și $\mathbf{M}^2$ urmează că $\mathbf{H}$ și $\mathbf{M}^2$ comută. Deoarece $Y(\theta,\varphi)$ conține pe $\Phi(\varphi)$ înseamnă că operatorul $\mathbf{M}^2$ comută și cu $\mathbf{M}_z$.

Din cele de mai sus urmează că energia, pătratul modulului momentului cantității de mișcare și componenta z au în același timp valori bine definite.

c. Numerele cuantice l și m definesc valorile lui $|M|$ și M_z.

d. Componentele M_x și M_y nu pot fi în autostare în același timp cu M_z deoarece operatorii respectivi nu comută:

$$\mathbf{M}_z\mathbf{M}_y = (-i)\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)(-i)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) =$$

$$= -\left(xz\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} - x^2\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial x} - yz\frac{\partial^2}{\partial x^2} + xy\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x} + y\frac{\partial}{\partial z}\right), \qquad (2.82)$$

$$\mathbf{M}_y\mathbf{M}_z = (-i)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)(-i)\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) =$$

$$= -\left(zx\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} - x^2\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z} - yz\frac{\partial^2}{\partial x^2} + xy\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x} + z\frac{\partial}{\partial y}\right). \qquad (2.83)$$

$$\mathbf{M}_z\mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_z = -\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = i\,\mathbf{M}_x \neq 0. \qquad (2.84)$$

Analog se obține:

$$\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x - \mathbf{M}_x\mathbf{M}_z = i\,\mathbf{M}_y \neq 0. \qquad (2.85)$$

Concluzii asupra atomilor hidrogenoizi. Funcțiile proprii ale atomilor hidrogenoizi sînt:

$$\psi = \psi_{n,l,\pm m} = R_{n,l}(r)\;Y_{l,\pm m}(\theta,\varphi), \qquad (2.86)$$

$$Y_{l,\pm m}(\theta,\varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi}\cdot\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot e^{\pm im\varphi}, \qquad (2.87)$$

$$R_{n,l}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{n}\right)^3\frac{(n-l-1)!]^2}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} e^{-\frac{Zr}{n}}\left(\frac{2Zr}{n}\right)^l \cdot$$

$$\cdot\, L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right). \qquad (2.88)$$

Funcțiile ψ satisfac următoarele ecuații:

$$\mathbf{H}\psi = E_n\psi \text{ unde } E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}, \qquad (2.89)$$

$$\mathbf{M}^2\psi = l(l+1)\psi, \qquad (2.90)$$

$$\mathbf{M}_z\psi = \mp m\psi \qquad (2.91)$$

Energia, pătratul momentului cantității de mișcare și proiecția sa pe direcția z formează un sistem complet de mărimi mecanice observabile.

Numărul cuantic n poate lua toate valorile întregi și pozitive superioare lui zero. Numărul cuantic l poate avea toate valorile întregi de la 0 la $n-1$. Numărul cuantic m poate lua toate valorile întregi între $-l$ și $+l$.

Pentru fiecare n sînt posibile n valori ale lui l. Pentru fiecare l sînt posibile $(2l+1)$ valori ale lui m. Pentru fiecare n sînt posibile $2n^2$ valori ale lui m.

$$\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l+1)=n^2 \qquad (2.92)$$

Întrucît energia nu depinde decît de n, fiecare nivel energetic reprezintă o stare de n^2 ori degenerată. În urma introducerii spinului electronului, numărul stărilor degenerate se dublează.

2.2. DISTRIBUȚIA DENSITĂȚII ELECTRONICE

Pătratul modulului funcției $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ reprezintă probabilitatea ca la determinarea poziției unui electron în starea cuantică n, l, m, electronul să se găsească în jurul punctului r, θ, φ. Această probabilitate se scrie:

$$W_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)r^2\,dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (2.93)$$

Dacă se notează elementul de unghi solid $\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ cu $d\Omega$ și se utilizează funcțiile hidrogenoide pentru $\psi_{n,l,m}$ se obține:

$$W_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)r^2\,dr\,d\Omega=R^2_{n,l}(r)r^2\,dr\,|Y_{l,m}(\theta, \psi)|^2\,d\Omega. \qquad (2.94)$$

Probabilitatea de a găsi electronul în pătura sferică cu razele r și $r+dr$ se scrie:

$$W_{n,l}(r)\,dr=R^2_{n,l}(r)r^2\,dr. \qquad (2.95)$$

Pentru nivelul cuantic fundamental $(n=1)$ ținînd seama că:

$$R_{10}(\rho)=N_{10}\,e^{-\frac{Z}{a}r}, \qquad (2.96)$$

se obține:

$$W_{10}(r)=N^2_{10}a^2e^{-\frac{2Zr}{a}}\left(\frac{r}{2}\right)^2. \qquad (2.97)$$

Aplicînd condiția de normare se găsește valoarea constantei de normare.

Valoarea maximă a acestei probabilități se obține pentru $\rho=\frac{Zr}{a}=1$. Deci în starea $n=1$, $l=m=0$ probabilitatea de a găsi electronul este maximă pentru:

$$r_0=\frac{a}{Z}=\frac{h^2}{\mu e^2 Z}=\frac{0{,}529}{Z}\,10^{-8}\text{ cm}.$$

Aceasta este tocmai raza primei orbite găsite de N. B o h r prin teoria cuantică veche. Deoarece după teoria lui B o h r această orbită este circulară, rezultă că probabilitatea de a găsi electronul în starea $n=1$ nu este diferită de zero decît pe sfera $r=r_0$.

În conformitate cu mecanica cuantică nouă, această probabilitate este diferită de zero în tot spațiul.

O reprezentare grafică a probabilității clasice W_{cl} și a celei prevăzute de mecanica cuantică nouă W_{cu}, pentru starea $n=1$ a atomului de hidrogen este dată în figura 4.

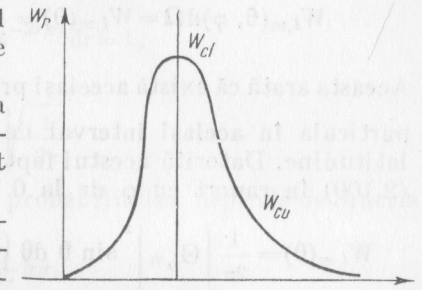


Fig. 4 Probabilitatea clasică W_{cl} și cea cuantică W_{cu} pentru starea $n=1$.

Se poate trage concluzia că în locul unor orbite circulare din teoria lui B o h r, mecanica cuantică nouă introduce o imagine mult mai difuză. Se vorbește de domenii din spațiu în care electronul staționează cea mai mare parte din timp, de nori electronici, chiar dacă acest nor este datorit unui singur electron. Funcția (2.97) nu se anulează decît pentru $r=0$ și $r=\infty$ ceea ce înseamnă că probabilitatea nu se anulează în nici un punct al spațiului exterior. Cu alte cuvinte chiar în starea fundamentală există o șansă finită de a găsi electronul la orice distanță de nucleu. Electronul nu mai este legat de o orbită bine determinată. Noțiunile de orbită și traiectorie își pierd sensul în mecanica ondulatorie.

Să analizăm în continuare distribuția unghiulară. Prin integrarea ecuației (2.94) în raport cu r de la zero la infinit se obține probabilitatea $W_{lm}(\theta, \varphi)$ ca electronul să se găsească în unghiul solid $d\Omega$. Deoarece funcția R_{nl} este normată se obține:

$$W_{l,m}(\theta, \varphi)d\Omega=|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \qquad (2.98)$$

Funcţia $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ are forma:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Phi_m \Theta_{l,m} = N_\varphi e^{\pm im\varphi} \Theta_{l,m}. \quad (2.99)$$

Coeficientul de normare N al funcţiei Φ_m se află din condiţia de normare:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi = |N_\varphi|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |N_\varphi|^2 = 1,$$

de unde $|N_\varphi| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$.

În consecinţă:

$$W_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega = W_{l,m}(\theta) = \frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (2.100)$$

Aceasta arată că există aceeiaşi probabilitate, egală cu $\frac{1}{2\pi}$ de a găsi particula în acelaşi interval de longitudini $d\varphi$ la orice cerc de latitudine. Datorită acestui fapt este indicat să integrăm expresia (2.100) în raport cu φ de la 0 la 2π. Se obţine:

$$W_{l,m}(\theta) = \frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2 \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2 \sin\theta \, d\theta \, 2\pi =$$
$$= |\Theta_{l,m}|^2 \sin\theta \, d\theta. \quad (2.101)$$

Relaţia (2.101) arată probabilitatea de a găsi particula în orice punct al sferei, cuprins între cercurile θ şi $\theta + d\theta$. Suprafaţa zonei cuprinsă între aceste cercuri este egală cu $2\pi \sin\theta \, d\theta$. Probabilitatea de mai sus raportată la unitatea de suprafaţă a sferei este

$$\frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2 \quad (2.102)$$

Funcţia $|\Theta_{l,m})|^2$ caracterizează distribuţia de latitudine a particulelor pe sferă. Pentru obţinerea lor trebuie să înmulţim produsele $(\Theta^*_{l,m} \Theta_{l,m})$ din tabelul 2, coloana 3 cu 2π şi se obţine coloana şase. Ultima coloană a tabelului prezintă sumele densităţilor de probabilitate $|\Theta_{l,m}|^2$ pentru toate valorile posibile ale unui m la un l dat.

Reprezentări grafice. Pentru atomul de hidrogen în stare fundamentală (1s) funcţia de undă se reduce la:

$$\psi = N e^{-r/r_0}. \quad (2.103)$$

Densitatea de probabilitate devine:

$$\psi^* \psi = \psi^2 = N^2 e^{-2r/r_0}. \quad (2.104)$$

Probabilitatea ca electronul să se găsească la o distanţă de nucleu cuprinsă între r şi $r+dr$ şi avînd volumul:

$$dv = 4\pi r^2 dr,$$

va fi:

$$W_{n,l}(r) = \int \psi^2 dv = 4\pi \int r^2 \psi^2 dr = 4\pi N^2 \int r^2 e^{-2r/r_0} dr. \quad (2.105)$$

Coeficientul N^2 se află din condiţia de normare:

$$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/r_0} dr = 1,$$

de unde

$$N = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}.$$

Se observă că pentru un dr dat, probabilitatea depinde de funcţia $r^2\psi^2$ sau:

$$y = r^2 e^{-2r/r_0}.$$

Această funcţie reprezentată grafic arată un maxim pentru r_0 prima rază a lui B o h r. Reprezentarea grafică din figura 5 ne arată că densitatea de probabilitate maximă a electronului atomului de hidrogen este repartizată pe o sferă de rază r_0. Atomul de hidrogen are simetrie sferică.

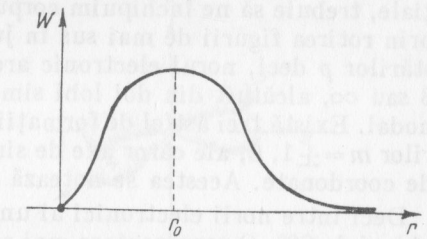


Fig. 5 Funcţia $r^2\psi^2$ a atomului de hidrogen.

Pentru starea 2s probabilitatea $r^2\psi^2$ prezintă două maxime; norul electronic se desface în două regiuni separate printr-o suprafaţă sferică, nodală pe care o evită electronul. Regiunile păstrează totuşi forma unor sfere concentrice.

Am văzut că probabilitatea de a găsi particula în orice punct al sferei între cercurile cu latitudine θ şi $\theta + d\theta$ raportată la unitatea de suprafaţă este dată de funcţia $|\Theta_{l,m}|^2$. Se obişnuieşte să se re-

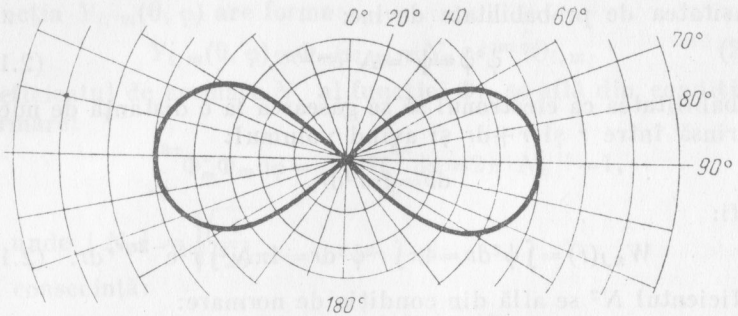


Fig. 6 Diagrama polară a densității de probabilitate $|\Theta_{l,m}|^2$ pentru $l=1$ și $m=\pm 1$.

prezinte diagrama polară a funcției. În figura 6 este dată diagrama polară a funcției $|\Theta_{11}|^2$.

Această diagramă este astfel construită încît ducînd raza vectoare din centru la orice punct al curbei, lungimea segmentului pînă la intersecția cu curba dă densitatea de probabilitate de a găsi particula pe sferă într-un punct oarecare al cercului de latitudine corespunzătoare unghiului θ, dintre raza vectoare și axa verticală z (linia verticală 180°—0°). Se observă că pentru $\theta=90°$, unghi corespunzător orientării orbitelor lui B o h r, probabilitatea are în realitate valoarea maximă. Pentru obținerea reprezentării spațiale, trebuie să ne închipuim corpul de revoluție care se formează prin rotirea figurii de mai sus în jurul axei de simetrie. În cazul stărilor p deci, norul electronic are forma unor haltere, formă de 8 sau ∞, alcătuit din doi lobi simetrici despărțiți printr-un plan nodal. Există trei astfel de formații bilobate corespunzătoare valorilor $m=\pm 1$, 0, ale căror axe de simetrie sînt tocmai cele trei axe de coordonate. Acestea se notează $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Deci între norii electronici ai unor atomi în starea p există unghiuri de 90°. O reprezentare mai simplă a concluziilor de mai sus este dată în figura 7.

În cazul stărilor d caracterizate prin $l=2$ există cinci funcții de undă diferite, corespunzătoare valorilor $m=\pm 2$, ± 1, 0 notate cu simbolurile d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Norii electronici în acest caz reprezintă niște formații cu mai mulți lobi (figura 8).

În general funcția de undă prezintă $(n-l-1)$ sfere nodale $(l-|m|)$ conuri nodale cu vîrful în origine, $|m|$ plane nodale

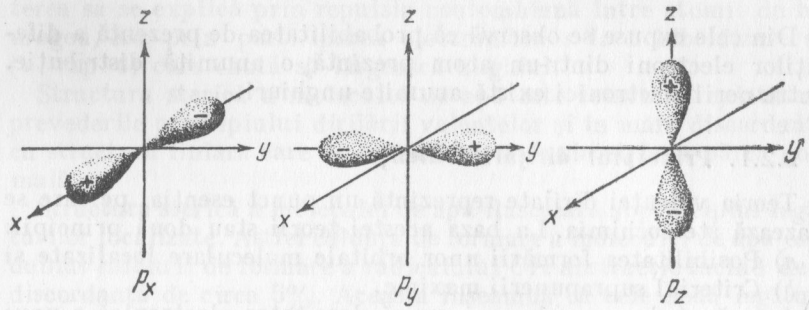


Fig. 7 Orbitalele $2p$.

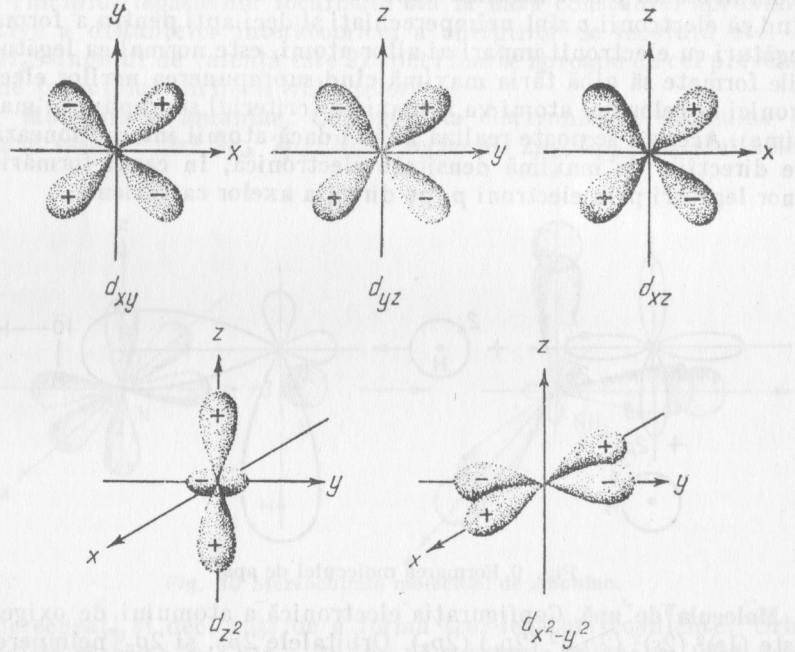


Fig. 8 Orbitalele d.

care trec prin origine. Deoarece n, l, m indică numărul și poziția suprafețelor nodale se înțelege de ce trebuie să fie numere întregi.

Funcțiile de undă ψ care țin locul „orbitelor" în teoria lui B o h r se numesc orbitale. Orbitalele se notează: $1s$, $2s$, $2p$, etc. Norilor electronici li se dă denumirea de orbitale.

Din cele expuse se observă că probabilitatea de prezență a diferiților electroni dintr-un atom prezintă o anumită distribuție. Între norii electronici există anumite unghiuri.

2.2.1. Principiul dirijării valențelor

Teoria valenței dirijate reprezintă un punct esențial pe care se bazează stereochimia. La baza acestei teorii stau două principii:

a) Posibilitatea formării unor orbitale moleculare localizate și

b) Criteriul suprapunerii maxime.

Am văzut de exemplu mai sus că densitatea electronică a unui atom în starea *p* este maximă după cele trei axe carteziene. Admițînd că electronii *p* sînt neîmperechiați și deci apți pentru a forma legături cu electronii impari ai altor atomi, este normal ca legăturile formate să aibă tăria maximă cînd suprapunerea norilor electronici ai celor doi atomi va fi maximă (criteriul suprapunerii maxime). Aceasta se poate realiza numai dacă atomii interacționează pe direcțiile de maximă densitate electronică, în cazul formării unor legături prin electroni *p*, pe direcția axelor carteziene.

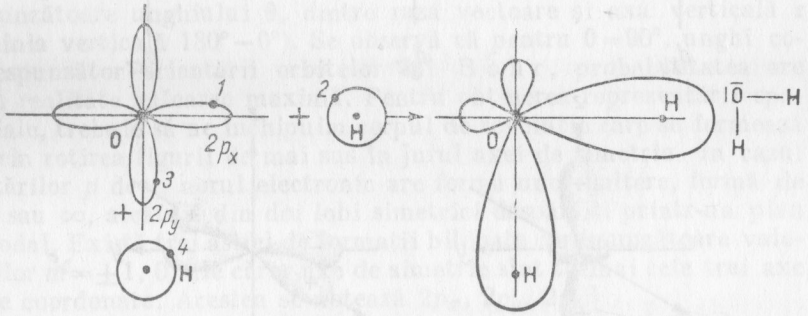


Fig. 9 Formarea moleculei de apă.

Molecula de apă. Configurația electronică a atomului de oxigen este $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p_x)^2\ (2p_y)\ (2p_z)$. Orbitalele $2p_y$ și $2p_z$ neîmperecheate și ortogonale sînt apte pentru a forma două legături. Densitatea electronică a acestora în spațiu este dirijată după axele *y* și *z*. Procesul de interacțiune a atomului de oxigen cu doi atomi de hidrogen este reprezentat schematic în figura 9.

Se observă că între oxigen și cei doi atomi de hidrogen trebuie să existe un unghi de circa 90°. Unghiul real este 104°,31′. Creș-

terea sa se explică prin repulsia coulombiană între atomii de hidrogen, sau prin participarea electronilor *s* la o hibridizare *sp* (v. cap. 4) care caută să lărgească unghiul.

Structura sterică a moleculei de apă este foarte apropiată de prevederile principiului dirijării valențelor și în mare discordanță cu structura liniară care din considerații de simetrie ar părea normală.

Structura sterică a moleculei de apă ilustrează și principiul legăturilor localizate. Astfel căldura de formare a moleculei de apă este dublul căldurii de formare a radicalului OH abstracție făcînd de o discordanță de circa 5%. Aceasta înseamnă că cele două legături OH din molecula de apă se aseamănă cu legătura din radicalul OH. Principiul legăturilor localizate stă la baza constanței aproximative a distanțelor interatomice, a energiilor de legătură etc. În H_2S unghiul de valență este 92° deci foarte aproape de cel prevăzut de principiul dirijării valențelor.

Molecula de amoniac. Configurația electronică a atomului de azot este $1s^2\ \ 2s^2\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$. Electronii $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sînt neîm-

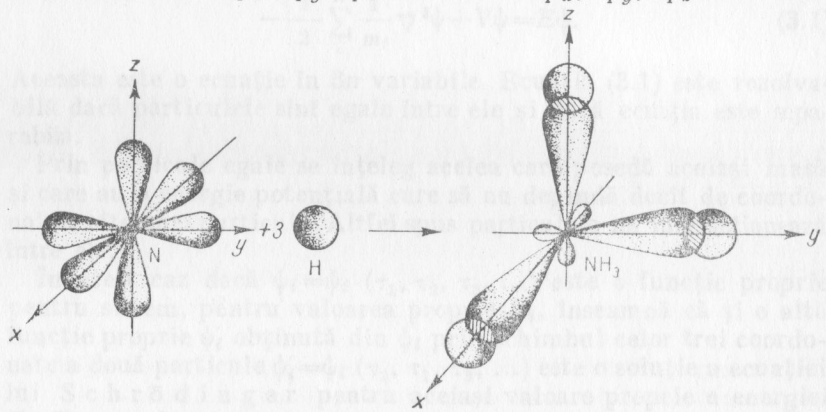


Fig. 10 Stereochimia moleculei de amoniac.

perecheați și deci apți de a forma trei legături covalente. Orbitalele atomice $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ nu se suprapun în spațiu (sînt ortogonale) și formează între ele unghiuri de 90°. Dacă atomul de azot se combină cu trei atomi de hidrogen rezultă amoniacul. Din principiul suprapunerii maxime rezultă că cei trei atomi de hidrogen interacționează cu atomul de azot pe direcția celor trei axe *x*, *y*, *z* (fig. 10).

În consecință molecula de amoniac trebuie să fie o piramidă ale cărei unghiuri la vîrf sînt de circa 107°.

Același lucru trebuie să se verifice și, de fapt se verifică pentru compușii trivalenți ai fosforului și ai arsenului. În fosfină unghiul este de 94° iar în arsină de 92°.

Fiecare dintre orbitalele p de care ne-am servit mai sus sînt simetrice în raport cu axele lor. Aceasta înseamnă că legătura care se formează este simetrică în raport cu linia care unește axele lor. În consecință este vorba de o legătură de tip σ.

Abaterile de la unghiul prevăzut de principiul dirijării valențelor se explică și aici prin respingeri ale protonilor sau eventual o hibridizare sp^3 care deschide unghiul.

3

SISTEME DE MAI MULTE PARTICULE

Dacă un sistem conține n particule de masă m_i, ecuația lui Schrödinger se scrie:

$$-\frac{1}{2}\sum_{1}^{n}\frac{1}{m_i}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi. \qquad (3.1)$$

Aceasta este o ecuație în $3n$ variabile. Ecuația (3.1) este rezolvabilă dacă particulele sînt egale între ele și dacă ecuația este separabilă.

Prin particule egale se înțeleg acelea care posedă aceiași masă și care au o energie potențială care să nu depindă decît de coordonatele cîte unei particule. Altfel spus particulele nu interacționează între ele.

În acest caz dacă $\psi_i=\psi_i(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \ldots)$ este o funcție proprie pentru sistem, pentru valoarea proprie E_i, înseamnă că și o altă funcție proprie ψ_i' obținută din ψ_i prin schimbul celor trei coordonate a două particule $\psi_i'=\psi_i(\tau_2, \tau_1, \tau_3, \ldots)$ este o soluție a ecuației lui Schrödinger pentru aceiași valoare proprie a energiei E_i. Funcția ψ_i' este obținută din ψ_i prin schimbul a două particule.

Notînd în general cu **P** un operator de permutare (exemplul de mai sus se poate scrie:

$$\mathbf{P}_{21}^{12}\psi_i=\psi_i',$$

(unde cifrele arată că s-au schimbat particulele 1 și doi între ele) înseamnă că există n funcții proprii ψ care sînt soluții fizice ale ecuației lui Schrödinger. Este vorba de un caz de degenerare (degenerare de schimb).

Funcţia proprie cea mai generală va fi o combinaţie liniară a celor $n!$ funcţii proprii:

$$\varphi_i = \Sigma_K C_K \mathbf{P}_K \psi_i \tag{3.2}$$

Deoarece toate funcţiile proprii obţinute prin schimb sînt egale între ele, înseamnă că apar în combinaţia liniară cu acelaşi coeficient de amestecare C_K:

$$\varphi_i = C_K \Sigma_K \mathbf{P}_K \psi_i. \tag{3.3}$$

Să normăm funcţia φ_i. Aceasta revine la a fi îndeplinită condiţia:

$$\sum_{1}^{n}{}_K C_K^* C_K = 1,$$

$$n!\ C_K^* C_K = 1,$$

sau

$$C_K = \mp \sqrt{\frac{1}{n!}}. \tag{3.4}$$

Probabilitatea de distribuţie trebuie să fie aceiaşi, chiar dacă se schimbă două particule între ele deoarece particulele sînt indiscernabile, adică:

$$\varphi_i^* \varphi_i = \mathbf{P}_2 \varphi_i^* \mathbf{P}_2 \varphi_i,$$

deci:

$$\mathbf{P}_2 \varphi_i = \mp \varphi_i.$$

Deci avem două forme posibile pentru funcţiile φ_i, una simetrică şi alta antisimetrică faţă de schimbul a două particule:

$$\varphi_a = \sqrt{\frac{1}{n!}}\, \Sigma_P (-1)^P \mathbf{P}\, \psi_i, \tag{3.5}$$

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{1}{n!}}\, \Sigma_P \mathbf{P}\, \psi_i. \tag{3.6}$$

Particulele cu spin întreg au funcţii proprii simetrice, cele cu spin semiîntreg au autofuncţii antisimetrice.

Condiţia, ca sistemul să fie separabil înseamnă că energia potenţială este suma a n termeni egali care depind fiecare numai de coordonatele a cîte unei particule:

$$V = \Sigma_i V(\tau_i), \tag{3.7}$$

Cu alte cuvinte nu există interacţiuni ale electronilor între ei. În aceste condiţii se poate scrie:

$$\psi_i = \pi_i \psi_i(\tau_i) \text{ şi } E_{tot} = \Sigma_i E_i. \tag{3.8}$$

În aceste condiţii ecuaţia (3.1) este:

$$-\frac{1}{2m} \Sigma_i \nabla_i^2 \psi_i + \Sigma_i V(\tau_i) \psi_i = \Sigma_i E_i \psi_i, \tag{3.9}$$

care împărţită prin ψ_i devine:

$$-\frac{1}{2m} \Sigma_i \frac{1}{\psi_i} \nabla_i^2 \psi_i + \Sigma_i V(\tau_i) = \Sigma_i E_i. \tag{3.10}$$

Această ecuaţie constă din suma a n ecuaţii egale, fiecare depinzînd de coordonatele unei singure particule. Toate au forma

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i + V(\tau_i) \psi_i = E_i \psi_i, \tag{3.11}$$

care se numeşte ecuaţie reprezentativă. Este suficientă rezolvarea acestei ecuaţii. Fie ψ_a autofuncţiunea monoelectronică a electronului 1, ψ_b cea a electronului 2 etc. În acest caz ψ va avea forma:

$$\psi = \psi_a(\tau_1)\psi_b(\tau_2)\psi_c(\tau_3) \ldots\ldots\ldots = a(1)\ b(2)\ c(3) \ldots \tag{3.12}$$

Din cauza indiscernabilităţii electronilor, permutarea ordinei de numerotare a electronilor duce la alte soluţii admisibile ale problemei. Deci soluţia cea mai generală va fi:

$$\psi_a = \sqrt{\frac{1}{n!}}\, \Sigma_P (-1)^P \mathbf{P}\, a(1)\, b(2)\, c(3) \ldots \tag{3.13}$$

care se poate scrie ca un determinant:

$$\varphi_a = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} a(1) & b(1) & c(1) \ldots \\ a(2) & b(2) & c(2) \ldots \\ a(3) & b(3) & c(3) \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} \tag{3.14}$$

Funcţiunile (3.13) şi (3.14) se numesc funcţii proprii produs, autofuncţiuni-determinant sau autofuncţiunile lui Heisenberg - Slater sau pe scurt autofuncţiuni HS. Dacă autofuncţiunile monoelectronice nu sînt normate şi ortogonale factorul de normalizare devine $\frac{C}{\sqrt{n!}}$.

Principiul de excludere al lui Pauli. Dacă determinantul (3.14) are două coloane egale, $\varphi_a=0$. În acest caz $\varphi_a^*\varphi_a=0$, ceea ce înseamnă că configuraţia electronică respectivă nu poate exista. Altfel spus, în acelaşi atom nu pot exista doi electroni care să aibă aceiaşi autofuncţiune ψ. Este necesar să precizăm că prin ψ se înţelege aici o autofuncţiune completă rezultată din produsul părţii spaţiale $\psi_{n,l,\,m}$ cu funcţia de spin χ (τ). Autofuncţiunile produs, dacă se ţine seama de funcţia de spin, devin:

$$\varphi_a=\sqrt{\frac{1}{n!}}\begin{vmatrix} \psi_{a(n,l,m)}(1)\,\chi_a(1) & \psi_{b(n,l,m)}(1)\,\chi_b(1)\ldots \\ \psi_{a(n,l,m)}(2)\,\chi_a(2) & \psi_{b(n,l,m)}(2)\,\chi_b(2)\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\quad\ldots\quad\ldots \end{vmatrix} \tag{3.15}$$

În acest caz o autofuncţiune $\psi_{n,l,m}$ poate descrie comportarea a doi electroni cu condiţia ca aceştia să aibă spin opus adică funcţiunile de spin diferite.

Integrale cu autofuncţiuni produs. Autofuncţiunile produs pot descrie starea unui atom în aproximaţie de zero.

Acestea vor fi folosite în calcule de perturbaţie. În consecinţă va fi necesar să calculăm integrale de tipul $(\varphi_i^*, \mathbf{H}\varphi_j)$ şi (φ_i^*, φ_j). Va fi util să stabilim cîteva reguli referitoare la calculul acestor integrale.

Expresiile autofuncţiunilor produs sînt:

$$\varphi_i=\sqrt{\frac{1}{n!}}\,\sum_P(-1)^P\,\mathbf{P}\;a_i\;b_i\;c_i\;\ldots \tag{3.16}$$

$$\varphi_j=\sqrt{\frac{1}{n!}}\,\sum_{P'}(-1)^{P'}\,\mathbf{P}'\;a_j\;b_j\;c_j\ldots \tag{3.17}$$

Autofuncţiunile monoelectronice de mai sus sînt presupuse ortogonale între ele, atît cele ce fac parte din φ_i cît şi cele ce fac parte din φ_j. Ţinînd seama de aceste expresii se poate scrie:

$$(\varphi_i,\,\mathbf{H}\varphi_j)=\sqrt{\frac{1}{n!}}\,\sum_P(-1)^P\;\mathbf{P}\;a_i\;b_i\;c_i\;\ldots.\,\mathbf{H}\sum_{P'}(-1)^{P'}\,\mathbf{P}'\,a_j\;b_j\;c_j\ldots \tag{3.18}$$

Se aplică funcţiunii integrand φ_i operatorul de permutare invers $\mathbf{P}^{-1}$ adică $(-1)^{P-1}\,\mathbf{P}^{-1}$ adică:

$$(-1)^{P-1}\,\mathbf{P}^{-1}\cdot\mathbf{P}(-1)^P.$$

Efectul acestui produs de operatori asupra funcţiei φ_i este nul, adică lasă funcţia neschimbată. Aplicînd acelaşi operator invers $\mathbf{P}^{-1}$ funcţiei φ_j se obţine:

$$(-1)^{P-1}\,\mathbf{P}^{-1}\cdot\mathbf{P}'(-1)^{P'}=(-1)^{P''}\,\mathbf{P}''$$

unde membrul al doilea arată că se fac toate permutările posibile dar în altă ordine. Deci:

$$(\varphi_i,\,\mathbf{H}\varphi_j)=\frac{1}{n!}\,(\sum_{PP^{-1}}\mathbf{P}\mathbf{P}^{-1}\;a_i\;b_i\;c_i\;\ldots\,\mathbf{H}\sum_{P'}(-1)^{P''}\,\mathbf{P}''\;a_j\;b_j\;c_j\;\ldots) \tag{3.19}$$

Deoarece $\mathbf{P}''$ este un alt gen de permutare să-l notăm cu $\mathbf{P}$ şi fiindcă suma $\sum_{PP^{-1}}$ nu depinde de $\mathbf{P}$ ci se reduce la suma a $n!$ termeni egali, se poate scrie:

$$(\varphi_i,\,\mathbf{H}\varphi_j)=(a_ib_ic_i\;\ldots,\,\mathbf{H}\sum_P(-1)^P\;\mathbf{P}\;a_jb_jc_j\;\ldots)=$$
$$=\sum_P(-1)^P\;(a_ib_ic_i\;\ldots,\,\mathbf{HP}\;a_jb_jc_j\;\ldots) \tag{3.20}$$

$$(\varphi_i,\varphi_j)=\sum_P(-1)^P\;(a_ib_ic_i\;\ldots,\,\mathbf{P}\;a_jb_jc_j\;\ldots) \tag{3.21}$$

Integrale de tip $(\varphi_i,\,\varphi_j)$. Unul din termenii sumei (3.20) cel ce corespunde operatorului $\mathbf{P}=$ identitate, se poate scrie:

$$(\varphi_i,\,\varphi_j)=\int a_i(1)a_j(1)d\tau_1\int b_i(2)b_j(2)\mathrm{d}\tau_2\int c_i(3)c_j(3)\mathrm{d}\tau_3\ldots\cdot$$
$$\cdot\int x_i(\mathrm{n})x_j\,(\mathrm{n})\mathrm{d}\tau_n. \tag{3.22}$$

Dacă numai una din funcţiile a_i va fi diferită de a_j integrala va fi zero. Poate rămîne un singur termen şi anume acela care corespunde permutărilor care fac ca toate funcţiile $a_ib_i\ldots$ ale primei funcţii integrale să coincidă cu $a_jb_j\ldots$ ca ordine de succesiune. Dacă toate funcţiile a_i vor fi egale cu a_j, în acest caz rezultă:

$$(\varphi_i,\,\varphi_j)=\delta_{ij}. \tag{3.23}$$

Integrale de tip $(\varphi_i,\,\mathbf{H}\varphi_j)$. Să admitem că operatorul de perturbare $\mathbf{H}$ are forma:

$$\mathbf{H}=\sum_u\mathbf{H}\;(u)+\sum_{u,v}\mathbf{H}\;(u,\,v), \tag{3.24}$$

adică constă din termeni dintre care unii depind de coordonatele a cîte unei particule sau cel mult de coordonatele a două particule în acelaşi timp.

Cazul I. Autofuncțiunile φ_i și φ_j sînt egale. Integrala de mai sus se scrie:

$$(\varphi_i, \mathbf{H}\varphi_j)=\int a_i b_i c_i \ldots \left|\sum_u \mathbf{H}(u)+\sum_{u,v}\mathbf{H}(u,v)\right|\sum_P(-1)^P \mathbf{P}\, a_i b_i c_i \ldots \cdot d\tau_1\, d\tau_2 \ldots \quad (3.25)$$

a) Admitem că operatorul **P** = identitate și dezvoltăm sumele:

$$(\varphi_i, \mathbf{H}\varphi_i)=\int a_i(1)\mathbf{H}(1)a_i(1)d\tau_1\int b_i(2)b_i(2)d\tau_2\int c_i(3)\; c_i(3)\; d\tau_3\ldots$$

$$\ldots +\int a_i(1)\; a_i(1)\; d\tau_1\int b_i(2)\; \mathbf{H}(2)\; b_i(2)\; d\tau_2\int c_i(3)\; c_i(3)\; d\tau_3 \ldots$$

$$+\iint a_i(1)\; b_i(2)\; \mathbf{H}(1,2)\; a_i(1)\; b_i(2)\; d\tau_1\; d\tau_2\int c_i(3)\; c_i(3)\; d\tau_3 \ldots$$

$$+\iint a_i(1)\; c_i(3)\; \mathbf{H}(1,3)\; a_i(1)\; c_i(3)\; d\tau_1\; d\tau_3\int b_i(2)\; b_i(2)\; d\tau_2 \ldots + \ldots$$

$$=\sum_u\int x_i(u)\; \mathbf{H}(u)\; x_i(u)\; d\tau_u+\sum_{u,v}\iint x_i(u)y_i(v)\; \mathbf{H}(u,v)\; x_i(u)y_i(v).$$

$$d\tau_u\, d\tau_v=\sum_u I(u)+\sum_{u,v}C(u,v)=Q. \quad (3.26)$$

Integrala Q se numește integrală coulombiană.

b. Admitem că operatorul **P** cere schimbul a două particule. Termenii $\mathbf{H}(u)$ dau contribuție zero întrucît în fiecare va exista o integrală de tip $x_i(n)\; y_i(m)\; d\tau_x$ care este zero. Admițînd pentru exemplificare că operatorul **P** schimbă între ele particulele 1 și 2, rezultă următoarea contribuție la integrala (2.25):

$$-\iint a_i(1)\; b_i(2)\,|\,\mathbf{H}(1)+\mathbf{H}(2)+\mathbf{H}(12)\,|\,b_i(1)\; a_i(2)\; d\tau_1\; d\tau_2.$$

$$\cdot\int c_i(3)\; c_i(3)\; d\tau_3 \ldots =$$

$$=-\left[\int a_i(1)\; \mathbf{H}(1)\; b_i(1)\; d\tau_1\int b_i(2)\; a_i(2)\; d\tau_2+\right.$$

$$+\int a_i(1)\; b_i(1) d\tau_1\int b_i(2)\; \mathbf{H}(2)\; a_i(2)\; d\tau_2+$$

$$\left.+\iint a_i(1)\; b_i(2)\; \mathbf{H}(12)\; b_i(1)\; a_i(2)\; d\tau_1\; d\tau_2\right]\int c_i(3)\; c_i(3)\; d\tau_3.$$

$$\cdot\int d_i(4)\; d_i(4)\; d\tau_4 \ldots \int\chi_a(1)\; \chi_b(1)\; d\sigma(1)\; \int\chi_b\; (2)\; \chi_a(2)\; d\sigma(2)\cdot$$

$$\cdot\int\chi_c(3)\; \chi_c(3)\; d\sigma(3) \ldots \quad (3.27)$$

În (3.27) s-au pus în evidență și autofuncțiunile de spin deși, în mod normal, operatorul **H** nu acționează asupra lor. Toți termenii care conțin $\mathbf{H}(1)$ în relația (3.27) dau contribuție zero. Termenii care conțin **H** (12) dau contribuție diferită de zero numai

dacă autofuncțiile a și b au spin egal. Deci permutarea particulei 1 cu 2 aduce contribuția:

$$-\iint a_i(1)\; b_i(2)\; \mathbf{H}(12)\; b_i(1)\; a_i(2)\; d\tau_1\; d\tau_2=-(ab,\; \mathbf{H}(12)\; ba)$$

sau pentru toate permutările, în general de două particule:

$$-\sum_{u,v}\int uv\; \mathbf{H}(u,v)\; vu\; d\tau_u\; d\tau_v=-\sum_{u,v}(uv,\; \mathbf{H}vu)=-\sum_{uv}\mathrm{A}(uv).$$

Integralele $A\;(u,\; v)$ poartă numele de *integrale de schimb simplu.*

c. Admitem că operatorul **P** cere schimbul a mai mult de două particule (schimb multiplu). Să presupunem pentru exemplificare că operatorul de permutare **P** cere schimbul $a\;(1)\; b(2)\; c(3)$ în $c(1)\; a(2)\; b(3)$ sau mai simplu $a\; b\; c$ în $c\; a\; b$. Integrala (3.25) devine făcînd abstracție de indicele i:

$$\int a\; b\; c\,|\,\mathbf{H}(1)+\mathbf{H}(2)+\mathbf{H}(3)+\mathbf{H}(12)+\mathbf{H}(13)+\mathbf{H}(23)\,|\,c\; a\; b\; d\tau_1\; d\tau_2\; d\tau_3$$

$$\int ddd\tau_4 \ldots =\left[\int a\mathbf{H}(1)\, c\, d\tau_1\int b\, a\, d\tau_2\int c\, b\, d\tau_3+\int b\,\mathbf{H}(2)\, a\; d\tau_2\int a\; c\; d\tau_1\right.$$

$$\int c\, b\, d\tau_3+\int c\;\mathbf{H}(3)\; b\; d\tau_3\int a\; c\; d\tau_1\int b\, c\; d\tau_2+\iint a\; b\,\mathbf{H}(12)\; c\; a\; d\tau_1\; d\tau_2$$

$$\left.\int c\; b\; d\tau_3+\iint a\; c\;\mathbf{H}(13)\; c\; b\; d\tau_1\; d\tau_3\int b\; a\, d\tau_2+\iint b\; c\;\mathbf{H}(23)\; a\; b\; d\tau_2\; d\tau_3\right.$$

$$\left.\int a\; c\; d\tau_1\right]\int ddd\tau_4 \ldots =0 \quad (3.28$$

În consecință se poate observa că toate integralele de schimb multiplu sînt egale cu zero datorită ortogonalității autofuncțiunilor monoelectronice și formei operatorului **H**.

Cazul II. Autofuncțiunile φ_i și φ_j diferă printr-o singură autofuncțiune monoelectronică. În acest caz autofuncțiunile produs se scriu:

$$\varphi_i=A\; a\; b\; c \ldots n \ldots \quad (3.29)$$

$$\varphi = A\; a\; b\; c \ldots m \ldots \quad (3.30)$$

Integrala (3.25) devine:

$$(\varphi_i,\; \mathbf{H}\varphi_j)=(-1)^P\; (a\; b\; c \ldots n,\; \mathbf{H}\; \mathbf{P}\; a\; b\; c \ldots m). \quad (3.31)$$

Din această integrală numai termenul care sub acțiunea lui **P** face ca m din φ_j să coincidă cu n din φ_i este diferit de zero restul autofuncțiunilor produs rămînînd egale. Termenul diferit de zero de mai sus are forma $\mp\,(n,\; \mathbf{H}\,(n)m)$ unde plus sau minus se referă la numărul par sau impar de permutări, necesar spre a se realiza per-

mutarea lui m la numărul de ordine al lui n. Pentru exemplificare să scriem contribuţia lui **H** (1):

$$\int a\ \mathbf{H}(1)\ a\ d\tau_1 \int b\ b\ d\tau_2 \ldots \int n\ m\ d\tau_n. \tag{3.32}$$

Acest produs de integrale este zero din cauza ultimei integrale $\int n\ m\ d\tau_n = 0$. Termenul $\pm(n,\ \mathbf{H}(u)m)$ este diferit de zero numai dacă m şi n au spin egal.

Termenii $\mathbf{H}\ (u,\ v)$ dau contribuţii nule, dacă fie u fie v diferă de numărul de ordine al lui n şi al lui m deoarece în aceştia apare o integrală multiplicativă $\int n\ m\ d\tau_n = 0$. Rămîn diferiţi de zero termenii în care u sau v corespund cu numărul de ordine al lui n sau al lui m :

$$\mp \sum_x (xn,\ \mathbf{H}(xu)xm) \pm \sum_x (xn,\ \mathbf{H}(xu)mx), \tag{3.33}$$

unde sumele se extind la $x \neq (n,\ m)$. Termenul întîi din (3.33) este diferit de zero dacă n şi m au acelaşi spin, iar al doilea termen este diferit de zero dacă şi x are acelaşi spin ca şi n şi m.

Cazul III. Autofuncţiunile φ_i şi φ_j diferă prin două autofuncţiuni monoelectronice:

$$\varphi_i = A\ a\ b\ c \ldots n\ p, \tag{3.34}$$

$$\varphi_j = A\ a\ b\ c \ldots l\ m. \tag{3.35}$$

Integralele ce conţin termenii $\mathbf{H}(u)$ cu integralele multiplicative de tipul $\int n\ l\ d\tau_w$ sau $\int p\ m\ d\tau_y$ sau de ambele tipuri vor da ca rezultat zero. Rămîn diferite de zero integralele ce corespund la termenul $\mathbf{H}(w\ y)$ unde w şi y sînt numerele de ordine ale lui n şi l şi respectiv p şi m, de tipul:

$$\mp (n\ p,\ \mathbf{H}(wy)\ l\ m) \pm (np,\ \mathbf{H}(wy)ml), \tag{3.36}$$

unde semnul minus sau plus se referă la numărul de permutări impare sau pare pentru a duce pe l din φ_j în locul ocupat de n în φ_i şi m în locul ocupat de p. Pentru ca termenul prim din (3.36) să fie diferit de zero, trebuie ca perechile de funcţiuni integrand să aibă spin egal, iar pentru ca termenul al doilea din (3.36) să fie diferit de zero este necesar ca toate cele patru funcţiuni integrand să aibă spin egal. Expresia (3.36) este diferită de zero numai dacă în plus este îndeplinită condiţia:

$$m_s(n) + m_s(p) = m_s(l) + m_s(m). \tag{3.37}$$

Cazul IV. Autofuncţiunile φ_i şi φ_j diferă prin mai mult de două autofuncţiuni monoelectronice. În acest caz toate integralele de tipul $(\varphi_i,\ \mathbf{H}\varphi_j)$ sînt zero.

3.1. ATOMI POLIELECTRONICI

Pentru un atom polielectronic, ecuaţia lui Schrödinger se scrie:

$$-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 \psi + \left(-\sum_i \frac{z}{r_i} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}}\right)\psi = E_{tot}\,\psi. \tag{3.38}$$

Se observă că energia potenţială depinde nu numai de atracţia între electroni şi nucleu ci şi de repulsia dintre electroni. Ecuaţia (3.38) nu este separabilă. Această ecuaţie se poate scrie într-o formă aproximată şi separabilă substituind potenţialului efectiv care acţionează asupra electronilor un potenţial aproximat. Acest potenţial aproximat al nucleului (potenţial efectiv) exercită o atracţie asupra fiecărui electron. Sarcina z a nucleului este ecranată de prezenţa altor electroni (repulsia între electroni neutralizează în parte atracţia nucleului), de aceea sarcina nucleului devine $z - \sigma = z_{ef}$. În consecinţă potenţialul în aproximaţia de zero, devine:

$$V = \sum_i \frac{z_{ef}}{r_i}. \tag{3.39}$$

Aproximaţia depinde de alegerea lui z_{ef} şi deci σ. Diferenţa între energia potenţială adevărată şi cea de aproximaţie de zero este:

$$V_s = -\sum_i \frac{z}{r_i} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \left(\sum_i \frac{z-\sigma}{r_i}\right) = -\sum_i \frac{\sigma}{r_i} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}}. \tag{3.40}$$

V_s este cu atît mai mic cu cît se alege mai bine σ. Cu cele de mai sus tratarea unui atom complex se reduce la două faze:

I) *Aproximaţia de zero*, care se referă la rezolvarea ecuaţiei:

$$-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 \psi - \sum_i \frac{z_{ef}}{r_i}\psi = E_{tot}\,\psi. \tag{3.41}$$

Această ecuaţie este separabilă. Se substituie în (3.41) în locul lui ψ un produs de funcţii monoelectronice, se împarte prin ψ şi se obţine o ecuaţie reprezentativă monoelectronică:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \psi_i - \frac{z_{ef}}{r_{ij}}\psi_i = E_i\,\psi_i. \tag{3.42}$$

Aceasta este ecuaţia lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen în cîmp central pe care ştim să o rezolvăm.

2) Pentru a îmbunătăţi rezultatele şi pentru a ţine seama de repulsia interelectronică se face un *calcul de perturbaţie*, utilizînd autofuncţiunile produs obţinute în aproximaţia de zero şi operatorul V_s (3.40) ca operator de perturbaţie.

3.1.1. Aproximaţia de zero

Constanta σ descrie acţiunea de ecran exercitată asupra electronului i de ceilalţi $n-1$ electroni. Constanta de ecran σ, de fapt nu este constantă, ci este o funcţie de r (Constanta σ tinde către zero dacă electronul se apropie de nucleu şi către $z-1$ dacă electronul i se îndepărtează).

Deci se poate scrie:

$$-\frac{z_{ef}}{r_i}=V(r). \tag{3.43}$$

În practică se consideră z_{ef} constant şi se iau valori diferite ale lui σ pentru diferite numere cuantice l care aparţin aceluiaşi număr cuantic n. În acest fel ne dăm seama de diferenţele de energie ale electronului în stări diferite, l, ce aparţin la acelaşi n.

Soluţiile ecuaţiei lui Schrödinger sînt de formă hidrogenoidă:

$$\psi_i=R_{n,\,l}\,(r, z_{ef})\cdot Y(\theta,\varphi), \tag{3.44}$$

$$E_i=-\frac{1}{2}\cdot\frac{z_{ef}}{n^2}\qquad (z_{ef}=f(n,\,l)), \tag{3.45}$$

$$E_{tot}=\sum_i E_i, \tag{3.46}$$

$$\psi=\pi_i\,\psi_i\qquad \text{sau}\qquad \psi=A\,\psi_1\,\psi_2\,\psi_3\,\ldots. \tag{3.47}$$

Se observă că partea unghiulară a autofuncţiunilor ψ_i este aceeaşi ca în cazul hidrogenoid pe cînd partea radială este puţin diferită. Calculul cu $z_{ef}=f(r)$ este puţin diferit de cel cu $z_{ef}=$ *constant*, însă acesta poate reprezenta o primă aproximaţie.

Energia E_i $(n,\,l)$ este cu atît mai scăzută cu cît este mai mic n şi pentru acelaşi n cu atît mai mică cu cît este mai mic l.

Sistemul periodic. Un atom de număr atomic z are z electroni (Tabelul 3). Aceşti electroni pot avea stările energetice descrise de funcţiile atomice (3.44) în ordinea energiei crescînde. În acest fel se explică periodicitatea proprietăţilor chimice determinată de electronii de valenţă precum şi întreruperile de periodicitate cu ocazia ocupării nivelelor energetice d sau f de către elementele tranziţionale, lantanide şi actinide.

Energia unui electron este determinată cînd se cunoaşte n şi l. Aceasta rămîne degenerată în raport cu m şi m_s. O configuraţie electronică este caracterizată printr-un produs de funcţii proprii care se pot simboliza astfel: $(n_1\,l_1)^{z_1}\,(n_2\,l_2)^{z_2}\,\ldots$

O configuraţie electronică de Al*I* conţine $(2p)^1$ electroni. Aceasta înseamnă că există un electron cu caracter p, al cărui pătrat al modulului cantităţii de mişcare orbitale are o valoare bine definită $\left|1(1+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\right|$. Aceasta însă este adevărat numai dacă operatorul hamiltonian $\mathbf{H}$ ar comuta cu operatorul $\mathbf{M}^2$ al fiecărui electron din configuraţia $(n_1\,l_1)^{z_1}\,(n_2\,l_2)^{z_2}\,\ldots$ Or în acest moment o astfel de comutabilitate se verifică efectiv cu hamiltonianul aproximat al ecuaţiei (3.41) şi nu se verifică cu hamiltonianul adevărat al ecuaţiei (3.38). Aceasta înseamnă că $\mathbf{M}^2$ nu are o valoare bine definită $\left(2\,\frac{h^2}{4\pi^2}\right.$, pentru exemplul de mai sus). În acest caz $\mathbf{M}^2$ ar avea valoarea bine definită dacă aproximaţia noastră ar fi perfectă.

3.1.2. Prima aproximaţie

Pentru a trata această problemă este necesar să rezolvăm o problemă de perturbaţie cu operatorul $V_s=-\sum_i\frac{\sigma}{r_i}+\sum_i\sum_j\frac{1}{r_{ij}}$ şi baza de funcţii proprii de aproximaţie zero, adică funcţiile proprii produs:

$$\psi\,(n_i\;l_i)^{z_i}\,(n_j\;l_j)^{z_j}\,\ldots=\sqrt{\frac{1}{n!}}\sum_P(-1)^P\,\mathbf{P}\psi_1\,(n_1\,l_1\,m_1\,s_1)\,\psi_2\,(n_2\,l_2\,m_2\,s_2)\,\ldots. \tag{3.48}$$

Pentru moment să neglijăm interacţia între configuraţii electronice diferite.

Stările complet ocupate nu ne interesează deoarece dau o contribuţie constantă la funcţiile proprii şi la energia atomului. Prin

Tabelul 3

Configurația electronică a elementelor

Înveliș		*K*	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*		*Q*
Numere cuantice	*n*	1	2		3			4				5				6		7
	l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	0
Tip de orbital		*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6		1											
20	Ca	2	2	6	2	6		2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	4	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
38	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			

Tabelul 3 (continuare)

Înveliș		*K*	*L*			*M*			*N*				*O*				*P*		*Q*
Numere cuantice	*n*	1	2			3			4				5				6		7
	l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	0
Tip de orbital		*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*d*	*p*	*s*
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9					
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86	Em	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	6	6	1	2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2

schimbarea scalei energiilor aceasta poate fi luată ca zero. Altfel spus ne ocupăm de stările externe incomplet ocupate. Pentru o configurație electronică $(n\ l)^x$ există $(2l+1)$ funcții proprii monoelectronice care combinate x cîte x dau un număr mare de funcții proprii produs. Pentru configurația d^2 se obțin.

$$\frac{10\ !}{2!\,(10-2)!} = 45$$

funcții proprii produs independente. Aceasta înseamnă că problema seculară este de gradul 45 (determinantul secular are 45 linii și 45 coloane).

Funcțiile proprii din exemplul de mai sus se notează $(n\ l\ m\ s)$ sau $\left(n2m\pm\frac{1}{2}\right)$ sau mai simplu $(m^{\mp})$ unde semnul $-$ sau $+$ reprezintă pe $m_s = \mp 1/2$. Un produs $(m_i^{\mp}\ m_j^{\mp})$ are forma dezvoltată:

$$\varphi = \sqrt{\frac{1}{2!}} \sum\nolimits_P (-1)^P\, \mathbf{P}\, \psi(n\ 2m_i\ s_i)\ \psi(n\ 2\ m_j\ s_j). \qquad (3.49)$$

care se referă la o configurație cu doi electroni d $(l=2)$. Pentru cazul d^2 cele 45 de funcții proprii produs sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

Funcțiile proprii produs ale configurației d^2

M_L \ M_S	1	0	−1
4		$(2^+ . 2^-)$	
3	$(2^+ 1^+)$	$(2^+1^-)\,(2^-1^+)$	
2	$(2^+ 0^+)$	$(2^+0^-)\,(2^-0^+)\,(1^+1^-)$	
1	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)\,(2^-, -1^+)$ $(1^+ 0^-)\,(1^- 0^+)$	
0	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)\,(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)\,(1^-, -1^+)\,(0^-0^+)$	

La cele 21 funcții proprii produs din tabel se mai adaugă 4 din căsuțele $M_S = -1$ și încă 20 funcții proprii produs în căsuțele cu $M_L = -4,\ -3,\ -2$ și -1. Pentru a scrie aceste funcții proprii

produs se respectă o anumită ordine, de exemplu: 2^+2^-, 1^+1^-, 0^+0^-, $-1^+\ -1^-$, $-2^+\ -2^-$. Funcții proprii produs ca $(2^+1^+) = -(1^+2^+)$ sînt egale, întrucît aceasta este echivalent cu a schimba, între ele coloanele unui determinant.

3.1.3. Cuplajul Russel — Saunders

Un electron posedă un moment cinetic orbital $\vec{l}$ și un moment cinetic de spin $\vec{s}$. Modulele lor sînt: $\sqrt{l(l+1)}$ și $\sqrt{s(s+1)}$. Aceste momente au componente m_l și m_s în direcția z.

Aceste momente se însumează în atom și dau naștere la un moment cinetic orbital rezultant și un moment cinetic de spin rezultant:

$$\vec{L} = \Sigma_i \vec{l_i} \qquad (3.50)$$

și

$$\vec{S} = \Sigma_i \vec{s_i} \qquad (3.51)$$

care au componente z, de valori bine definite: $M_L = \Sigma_i\ m_{l_i}$ și $M_S = \Sigma_i\ m_{s_i}$. Mărimile $\vec{L}$ și $\vec{S}$ sînt vectori. Modulele lui M_L și M_S au valori bine definite pe cînd L și S pot varia între 0 și $\Sigma_i \vec{l_i}$ și respectiv între 0 și $\Sigma_i \vec{s_i}$, deoarece sînt suma unor vectori.

În atomii polielectronici fără interacțiune puternică, spin — orbită S, L, M_S, M_L sînt în autostare. Operatorii $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{M}^2$, $\mathbf{M}_{SZ}$, $\mathbf{M}_{LZ}$ comută cu hamiltonianul complet (3.38). Componentele lui L, m_{x_i}, m_{y_i}, m_{z_i} și componentele lui S, adică $m_{s_{x_i}}$, $m_{s_{y_i}}$ și $m_{s_{z_i}}$ comută cu operatorul ecuației lui Schrödinger separabile și cu operatorul V_s.

Pentru exemplificare să arătăm că operatorul $\mathbf{M}_{LZ}$ comută cu operatorul $\mathbf{V}_S$. Operatorul $\mathbf{M}_{LZ}$ se scrie:

$$\mathbf{M}_{LZ} = \sum\nolimits_i -\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi_i} \qquad (3.52)$$

Prin dezvoltarea în serie a termenului $\frac{1}{r_{ij}}$ din operatorul $\mathbf{V}_s$ apar termeni de tipul $e^{im\,(\varphi_i-\varphi_j)}$ singurii care depind de φ. Comutabilitatea celor doi operatori se scrie:

$$e^{im\,(\varphi_i-\varphi_j)}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi_i}+\frac{\partial}{\partial\varphi_j}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial\varphi_i}+\frac{\partial}{\partial\varphi_j}\right) e^{im\,(\varphi_i-\varphi_j)} \qquad (3.53)$$

și se poate verifica prin calcul. Asemănător se poate verifica comutabilitatea hamiltonianului complet cu $\mathbf{M}_{LX}$, $\mathbf{M}_{LY}$, $\mathbf{M}^2_{LZ}$, $\mathbf{M}^2_{LX}$, $\mathbf{M}^2_{LY}$, $\mathbf{M}^2$, $\mathbf{M}_s$ și $\mathbf{S}^2$.

În locul momentelor l și s se utilizează în cazul atomilor polielectronici momentele rezultante L, S. Energia în acest caz va depinde de L și nu va depinde de M_L (în absența unor forțe perturbatoare externe) nici de S sau de M_S, întrucît hamiltonianul nu acționează asupra coordonatelor de spin. Faptul că S^2 are o valoare bine definită se reflectă în degenerarea acestei stări, numită multiplicitatea acesteia.

În consecință în urma calculului primei aproximații fiecare configurație $(n_i\, l_i)^{z_i}\, (n_i\, l_j)^{z_j} \ldots$ va fi caracterizată de diferiți termeni energetici caracterizați de diferite valori ale lui L. Fiecare termen va fi caracterizat de o valoare a lui S care nu va determina energia.

Fiecare termen va fi caracterizat de $(2L+1)$ funcții proprii care corespund la cele $(2L+1)$ valori posibile ale lui M_L. De asemenea pentru fiecare L și fiecare M_L există $(2S+1)$ funcții proprii independente ce corespund la orientările posibile ale momentului de spin $\vec{S}$.

Valorile lui L se notează simbolic cu literele care le corespund mai jos:

L	0	1	2	3	4	5	...
	S	P	D	F	G	H	...

Termenii energetici se notează în general:

$$^{2S+1}L \text{ (de ex. } ^3F,\ ^5G \text{ etc.)}$$

Ca urmare a efectului primei perturbații energia unei configurații $(n_i\, l_i)^{z_i}\ (n_i\, l_j)^{z_j} \ldots$ cu un nivel unic în aproximația de zero, conține ^{2S+1}L termeni care rezultă din această configurație. Deci prima perturbație are ca efect o ridicare parțială a degenerării.

Funcțiile proprii rezultante vor fi funcții proprii pentru cele patru mărimi S, L, M_S, M_L și se vor nota $\psi=(SLM_SM_L)$.

Funcțiile proprii produs (3.48) sînt funcții proprii numai pentru M_S și M_L deoarece numai modulul componentelor z ale tuturor electronilor se pot însuma pentru a da o rezultantă.

Deoarece anumiți operatori comută ($\mathbf{H}$ și $\mathbf{L}^2$ sau $\mathbf{H}$ și $\mathbf{S}^2$) înseamnă că există un grup de funcții comune $\psi(SLM_SM_L)$. Acestea pot fi funcțiile proprii produs (3.48) sau o combinație liniară a acestora.

Rezultatul calculului de perturbație va duce deci la ridicarea degenerării energiei care va consta din atîtea nivele energetice cîți termeni există ^{2S+1}L și la determinarea funcțiilor proprii $\psi(SLM_SM_L)$ ca combinații liniare ale funcțiilor proprii produs.

Funcțiile proprii produs (3.48) care reprezintă o bază pentru calculul de perturbație cu operatorul $\mathbf{V}_s$ sînt funcții proprii pentru operatorii $\mathbf{M}_L$ și $\mathbf{M}_S$ care comută cu hamiltonianul. Din teorema de necombinare rezultă că sînt egale cu zero toate elementele de matrice H_{ij} între funcții proprii φ_i și φ_j ce aparțin la valori proprii diferite ale lui M_L și M_S. În consecință funcțiile proprii produs (3.48) se pot regrupa în subgrupuri caracterizate de valori comune ale lui M_L și M_S. Aceasta permite factorizarea determinantului secular. Combinațiile liniare $\psi(SLM_SM_L)$ se vor face numai între funcții proprii produs (3.48) din același subgrup pentru a nu distruge proprietatea combinațiilor liniare de a fi funcții proprii pentru M_L și M_S.

Deoarece cea mai mare valoare a lui M_L este egală cu cea mai mare valoare a lui L și cea mai mare valoare a lui M_S este egală cu cea a lui S înseamnă că printre funcțiile proprii produs (3.48) se pot identifica unele funcții proprii $\psi(SLM_SM_L)$.

Regula diagonalei afirmă că într-un determinant secular suma rădăcinilor este egală cu suma elementelor diagonale. Aceasta înseamnă că într-un subdeterminant suma elementelor diagonale H_{ii} este egală cu suma energiilor tuturor termenilor ^{2S+1}L cărora aparțin funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ care se pot forma pornind de la funcțiile proprii produs ale acelui subdeterminant.

Observațiile de mai sus ne permit să rezolvăm problema primei perturbații, calculînd numai elementele diagonale ale determinantului secular.

Pentru a ilustra cele de mai sus să considerăm configurația p^2 care apare în CI $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^2$.

Funcțiile proprii produs sînt date în tabelul 5 pentru $M_L=2, 1, 0$ și $M_S=1$ și 0.

Pentru această configurație există:

$$\frac{6!}{2!\,(6-2)!}=\frac{\cancel{1}.\cancel{2}.\cancel{3}.\cancel{4}.5.6}{\cancel{1}.\cancel{2}.1.\cancel{2}.\cancel{3}.\cancel{4}}=15$$

Tabelul 5

Funcţii proprii produse ale configuraţiei p^2

M_L \ M_S	1	0	−1
2		$\varphi_1=(1^+1^-)$	
1	$\varphi_2=(1^+0^+)$	$\varphi_3=(1^+0^-)$ $\varphi_4(1^-0^+)$	$\varphi_5=(1^-0^-)$
0	$\varphi_6=(1^+-1^+)$	$\varphi_7=(1^+-1^-)$ $\varphi_8=(1^--1^+)$ $\varphi_9=(0^+0^-)$	$\varphi_{10}=(1^--1^-)$

produse de funcţii proprii monoelectronice. La cele nouă funcţii proprii produs din tabel se adaugă încă şase care corespund valorilor lui $M_L=-2$, -1 şi $M_S=1$, 0 şi -1. Se observă că în căsuţa $M_L=2$ şi $M_S=0$ există o singură funcţie proprie produs $\varphi_1=(1^+1^-)$ care trebuie să fie şi o funcţie proprie pentru $L=2$. Termenul energetic pentru $L=2$ este un termen D. Întrucît M_S maxim este egal cu S şi întrucît $M_S=0$, înseamnă că avem de-a face cu un termen ^{2S+1}D sau ^1D. Funcţia proprie produs $\varphi_1=(1^+1^-)$ coincide cu $\psi(SLM_SM_L)=(0202)$. Cu ajutorul acesteia se poate calcula energia $E(^1D)=H_{11}$. Mai există patru funcţii proprii pentru acelaşi termen ($(2l+1)=5$ în total).

În căsuţa cu $M_L=1$ şi $M_S=1$ există funcţia proprie $\varphi_2=(1^+0^+)$. Aceasta descrie un triplet ($S=1$). Întrucît $L=1$ este vorba de un triplet P, adică ^3P. Deoarece nu există alt triplet cu M_L mai mare înseamnă că $\varphi_2=(1^+0^+)$ este şi o funcţie proprie $\psi(1111)$. Mai există însă $(2S+1)$ $(2L+1)=9$ funcţii proprii care descriu acelaşi termen cu aceiaşi energie, $E(^3P)=H_{22}$.

În căsuţa cu $M_L=0$ şi $M_S=0$ există trei funcţii proprii produs. Căsuţa aceasta corespunde unui termen ^1S întrucît $L=0$ şi $S=0$. Un ^1S este descris de o singură funcţie proprie. Din cele 15 funcţii proprii posibile, 9 descriu termenul ^3P, 5 termenul ^1D şi una termenul ^1S.

Între cele trei funcţii proprii ale căsuţei $M_L=0$ şi $M_S=0$ se pot face trei combinaţii liniare independente. Una este funcţia proprie a termenului ^1D (notată $\psi(SLM_SM_L)=(0200)$, a doua este funcţia proprie a termenului ^3P (notată $\psi(SLM_SM_L)=(1100)$) şi a treia este funcţia proprie a termenului ^1S (notată $\psi(SLM_SM_L)=(0000)$). Cele trei funcţii proprii vor fi ortogonale între ele.

Pentru calculul energiei termenului ^1S nu este necesară cunoaşterea combinaţiei liniare $\psi(SLM_SM_L)=(0000)$ întrucît regula diagonalei în acest caz ne dă relaţia:

$$H_{77}+H_{88}+H_{99}=E(^1D)+E(^3P)+E(^1S)$$

din care cunoscînd pe $E(^1D)$ şi $E(^3P)$ rezultă $E(^1S)$.

Dacă dorim să calculăm forma explicită a tuturor funcţiilor proprii bune, $\psi(SLM_SM_L)$, trebuie calculate toate elementele de matrice diagonale şi nediagonale şi apoi să determinăm coeficienţii de amestecare rezolvînd un sistem de ecuaţii liniare pentru fiecare valoare a lui E şi pentru fiecare subdeterminant al configuraţiei. (În cazul nostru nu este necesar nici un calcul pentru ψ (0202) care este egală cu φ_1, sau pentru ψ (1111) care este egală cu φ_2 etc.) Există şi alte metode în afară de cea indicată de calculul perturbaţiilor cu ajutorul cărora se obţin funcţiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$.

Termenii Russell-Saunders, care derivă din configuraţiile d^n de interes pentru cele ce urmează, sînt daţi în tabelul 6.

Tabelul 6

Termeni Russell-Saunders

Configuraţie	Termeni
d, d^9	^2D
d^2, d^8	^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F,
d^3, d^7	^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F
d^4, d^6	^1S, ^1S, ^1D, ^1D, ^1F, ^1G, ^1G, ^1I, ^3P, ^3P, ^3D, ^3F, ^3F, ^3G, ^3H, ^5D
d^5	^2S, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2F, ^2F, ^2G, ^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S

Calculul integralelor H_{ii}. Operatorul de perturbare $\mathbf{V}_s$ este de tipul:

$$\mathbf{H}=\mathbf{H}(u)+\mathbf{H}\,u,\ v). \tag{3.54}$$

În acest caz integralele H_{ii} au expresia generală:

$$H_{aa}=\sum_i \mathrm{I}_i+\sum_i \sum_{>j} C_{ij}-\sum_i \sum_{>j} A_{ij}. \tag{3.55}$$

Suma $\sum_i \sum_{>j}$ se extinde la toate perechile de funcţii proprii monoelectronice prezente în φ_a pentru integralele coulombiene C şi numai la perechile cu spin egal pentru cele de schimb A. Integralele I_i sînt date de expresia:

$$I_i = -\sigma \int \psi_i \frac{1}{r_i} \psi_i \, d\tau_i = -\sigma \int_0^\infty R_{n,l}(r_i) \frac{1}{r_i} R_{n,l}(r_i) r_i^2 \, dr_i = I(n,l). \tag{3.56}$$

Aceste integrale sînt toate egale pentru aceiaşi configuraţie şi pot fi reduse la o deplasare a valorii zero a scării energiei. Integralele coulombiene:

$$C_{ij} = \int \psi_i(i) \; \psi_j(j) \frac{1}{r_{ji}} \psi_i(i) \; \psi_j(j) \; d\tau_i \; d\tau_j, \tag{3.57}$$

descriu interacţia coulombiană a doi nori de sarcină electronică de densitate ψ_i^2 şi ψ_j^2.

Integralele de schimb simplu cu semn negativ în (3.55) au forma:

$$A_{ij} = \int \psi_i(i) \; \psi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(i) \; \psi_i(j) \; d\tau_i \; d\tau_j. \tag{3.58}$$

Integralele de schimb multiplu sînt nule din cauza relaţiilor de ortogonalitate între funcţiile proprii monoelectronice.

Distanţa r_{ij} nefiind constantă, raportul $\frac{1}{r_{ij}}$ se aproximează prin dezvoltare în serie de funcţiuni armonice de suprafaţă $Y(\theta, \varphi)$:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k \sum_{m'} \frac{(k - |m'|)!}{(k + |m'|)!} \cdot \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k^{|m'|}(\cos\theta_i) P_k^{|m'|}(\cos\theta_j) e^{im'(\varphi_i - \varphi_j)} \tag{3.59}$$

Pentru demonstraţie vezi E y r i n g, W a l t e r şi K i m b a l l.*

Funcţiile ψ_{ij} sînt de tipul:

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!}} R_{n,l}(r_i) P_l^m \cos\theta_i \, e^{im\varphi_i} \tag{3.60}$$

* H. E y r i n g, J. W a l t e r, G. E. K i m b a l l. *Quantum Chemistry*. Wiley, New York (1944).

Date fiind aceste relaţii se vede uşor că integralele (3.57) şi (3.58) se reduc la un produs de trei integrale, una asupra lui r, alta asupra lui θ şi ultima asupra lui φ. Fiecare din aceste integrale constă dintr-un produs de trei funcţii de aceiaşi variabilă, una care provine din ψ_i, alta din ψ_j şi ultima din $\frac{1}{r_{ij}}$. Din dezvoltarea explicită a integrărilor asupra lui θ şi φ rezultă faptul că suma de sub k se referă la termeni în care k are valoarea maximă $(l_i + l_j)$ şi valori mai mici cu 2, 4, 6... unităţi pînă la valoarea minimă 0 sau 1.

În toate tipurile de integrale, integrarea în raport cu φ are ca rezultat 0 sau 1, deci fără importanţă.

Integrarea în raport cu θ şi r se poate scrie:

$$C_{ij} = \Sigma_k a_k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) \cdot F^k(n_i l_i, \; n_j, \; l_j). \tag{3.61}$$

Coeficientul a_k reprezintă rezultatul integrării în raport cu θ:

$$a_k(l_i m_{l_i}, \; l_j m_{l_j}) = \frac{(2\,l_i+1)\,(2\,l_j+1)\,(l_i - |m_{l_i}|)!\;\;(l_j - |m_{l_j}|)!}{4\,(l_i + |m_{l_i}|)!\,(l_j + |m_{l_j}|)!} \cdot$$

$$\cdot \int_0^\pi [P_{l_i}^{m_{l_i}}(\cos\theta_i)]^2 P_k^0(\cos\theta_i) \sin\theta_i \, d\theta_i \int_0^\pi [P_{l_j}^{m_{l_j}}(\cos\theta_j)]^2 P_k^0(\cos\theta_j \sin\theta_j d\theta_j$$

Coeficienţii a_k se găsesc tabelaţi (tab.7). În relaţia (3.61) s-a notat cu F^k rezultatul integrării în raport cu r:

$$F^k(n_i l_i, \; n_j l_j) = \int_{r_i=0}^\infty \int_{r_y=0}^\infty R_{n_i l_i}^2(r_i) R_{n_j l_j}^2(r_j) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r_i^2 r_j^2 \, dr_i \, dr_j \tag{3.63}$$

Integrarea în raport cu r nu se efectuează. Parametrii F^k primesc valori empirice deduse din spectrele de emisie ale atomilor sau ionilor gazoşi.

Integralele de schimb A_{ij} se pot pune sub o formă analogă celor coulombiene:

$$A_{ij} = \Sigma_k b^k(l_i m_{l_i}, \; l_j m_{l_j}) \, G^k(n_i l_i, n_j l_j). \tag{3.64}$$

Coeficienţii b^k reprezintă integrările în raport cu θ, care se găsesc în tabel şi au expresia:

$$b^k(l_i m_{l_i}, \; l_j m_{l_j}) = \frac{(2\,l_i+1)\,(2\,l_j+1)\,(k - |m_{l_i} - m_{l_j}|)!\,(l_i - |m_{l_i}|)!\,(l_j - |m_{l_j}|)!}{4(k + |m_{l_i} - m_{l_j}|)!\,(l_i + |m_{l_i}|)!\,(l_j + |m_{l_j}|)!} \cdot$$

$$\cdot \int_0^\pi P_{l_i}^{m_{l_i}}(\cos\theta_i) \; P_{l_i}^{m_{l_j}}(\cos\theta_i) \; P_k^{|m_{l_i} - m_{l_j}|}(\cos\theta_i) \sin\theta_i \, d\theta_i \cdot$$

$$\cdot \int_0^\pi P_{l_i}^{m_{l_i}}(\cos\theta_j) \; P_k^{|m_{l_i} - m_{l_j}|}(\cos\theta_j) \; P_{l_j}^{m_{l_j}}(\cos\theta_j) \sin\theta_j d\theta_j. \tag{3.65}$$

Tabelul 7

Valorile parametrilor a^k și b^k

$(l_i\ l_j)$	$(l_i, m_{l_i}\ l_j\ m_{l_j})$	a^0	a^2	a^4	b^0	b^1	b^2	b^3	b^4
ss	(00, 00)	1	0	0	1	0	0	0	0
sp	(00, 1±1)	1	0	0	0	1/3	0	0	0
sp	(00, 10)	1	0	0	0	1/3	0	0	0
pp	(1±1, 1±1)	1	1/25	0	1	0	1/25	0	0
pp	(1±1, 10)	1	—2/25	0	0	0	3/25	0	0
pp	(1±1, 1±1)	1	1/25	0	0	0	6/25	0	0
pp	(10 , 10)	1	4/25	0	1	0	4/25	0	0
sd	(00, 2±2)	1	0	0	0	0	1/5	0	0
sd	(00, 2±1)	1	0	0	0	0	1/5	0	0
sd	(00, 20)	1	0	0	0	0	1/5	0	0
pd	(1±1, 2±2)	1	2/35	0	0	2/5	0	3/245	0
pd	(1±1, 2±1)	1	—1/35	0	0	1/5	0	9/245	0
pd	(1±1, 20)	1	—2/35	0	0	1/15	0	18/245	0
pd	(1±1, 2±1)	1	—1/35	0	0	0	0	30/245	0
pd	(1±1, 2±2)	1	2/35	0	0	0	0	9/245	0
pd	(10 , 2±2)	1	—4/35	0	0	0	0	15/245	0
pd	(10 , 2±1)	1	2/35	0	0	1/5	0	24/245	0
pd	(10 , 20)	1	4/35	0	0	4/15	0	27/245	0
dd	(2±2, 2±2)	1	4/49	1/441	1	0	4/49	0	1/441
dd	(2±2, 2±1)	1	—2/49	—4/441	0	0	6/49	0	5/441
dd	(2±2, 20)	1	—4/49	6/441	0	0	4/49	0	15/441
dd	(2±2, 2±1)	1	—2/49	—4/441	0	0	0	0	35/441
dd	(2±2, 2±2)	1	4/49	1/441	0	0	0	0	70/441
dd	(2±1, 2±1)	1	1/49	16/441	1	0	1/49	0	16/441
dd	(2±1, 20)	1	2/49	—24/441	0	0	1/49	0	30/441
dd	(2±1, 2±1)	1	1/49	16/441	0	0	6/49	0	40/441
dd	(20 , 20)	1	4/49	36/441	1	0	4/49	0	36/441

Integralele radiale G^k sînt definite de expresia:

$$G^k(n_i l_i, n_j l_j) = \int_{r_i=0}^{\infty} \int_{r_j=0}^{\infty} R_{n_i l_i}(r_i) R_{n_i l_i}(r_j) R_{n_j l_j}(r_i) R_{n_j l_j}(r_j) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \cdot r_i^2\, r_j^2 dr_i\, dr_j \tag{3.66}$$

Integralele G^k nu se calculează ci se evaluează ca parametrii semiempirici sau empirici. Integralele $G^k = F^k$ dacă $n_i = n_j$ și $l_i = l_j$. Să aplicăm cele de mai sus la configurația p^2. Se obțin următoarele valori ale energiei, date în tabelul 8.

Tabelul 8

Energia termenilor configurației p^2

Autofuncția	H_{ii}	Energia
(1^+1^-)	$H_{11} = F^\circ + \frac{1}{25}F^2 + 0G^2$	$\rightarrow E(^1D) = F^\circ + \frac{1}{25}F^2$
(1^+0^+)	$H_{22} = F^\circ - \frac{2}{25}F^2 - \frac{3}{25}G^2 = F^\circ - \frac{1}{5}F^2$	$\rightarrow E(^3P) = F^\circ - \frac{1}{5}F^2$
(1^+-1^-)	$H_{66} = F^\circ + \frac{1}{25}F^2 + 0G^2$	$H_{66}+H_{77}+H_{88} = 3F^\circ + \frac{6}{25}F^2 =$
(1^--1^+)	$H_{77} = F^\circ + \frac{1}{25}F^2 + 0G^2$	$= E(^1D)+E(^3P)+E(^1S) = 2F^\circ - \frac{4}{25}F^2 + E(^1S)$
(0^+0^-)	$H_{88} = F^\circ + \frac{4}{25}F^2 + 0G^2$	$\rightarrow E(^1S) = F^\circ + \frac{2}{5}F^2$

Pentru calculul energiei $E(^1S)$ se utilizează regula diagonalei:

$$H_{66}+H_{77}+H_{88} = 3F^0 + \frac{6}{25}F^2 = E(^1D)+E(^3P)+E(^1S) =$$
$$= 2F^0 - \frac{4}{25}F^2 + E(^1S),$$

de unde $E(^1S) = F^0 + \frac{2}{5}F^2$.

Spectrele de emisie ale C*I* $(2p)^2$ dau următoarele valori:

$$E(^3P) = 0$$
$$E(^1D) = 10\ 194\ \text{cm}^{-1}$$
$$E(^1S) = 21\ 648\ \text{cm}^{-1}$$

Raportul diferențelor dintre energiile calculate ale unor termeni este:

$$\frac{E(^1S)-E(^1D)}{E(^1D)-E(^3P)}=\frac{\frac{9}{25}F^2}{\frac{6}{25}F^2}=\frac{3}{2}=1{,}50$$

Valoarea experimentală a acestui raport este:

$$\frac{11\,454}{10\,194}=1{,}13$$

Coincidența poate fi considerată bună dat fiind că este vorba de un calcul de perturbație.

Valoarea lui F^2 se poate calcula fie din diferența $^1S-{}^1D$ fie din $^1D-{}^3P$. Se obțin valorile 1 270 cm^{-1} și respectiv 1 680 cm^{-1}.

Integralele radiale. Integralele F^k și G^k se pot calcula. Calculele sînt lungi și rezultatele neconcordante cu experiența. Pentru aceste motive aceste integrale se consideră ca parametrii empirici.

Pentru a ne da seama de distribuția radială a sarcinilor electronilor în atomi complecși se utilizează de obicei funcții proprii atomice de tip S l a t e r:

$$R(r)=R_{nl}(r)=A\,r^{n'-1}e^{-\frac{z-\sigma}{n'}r}. \qquad (3.67)$$

Constanta A se determină din condițiile de normare:

$$\int_0^\infty R^2(r)r^2\,dr=1. \qquad (3.68)$$

Constantele n' și σ substituie numărul cuantic principal n și numărul atomic z din cazul hidrogenoid cu valori eficace, valabile în cîmp central. Constantele sînt date de reguli empirice de substituție. În tabelul 9 se dau valorile lui n'. Valorile lui σ se determină împărțind electronii în

Tabelul 9

Valorile empirice ale lui n'

n	n'
1	1
2	2
3	3
4	3,7
5	4
6	4,2

următoarele grupe de configurație $(1s)$, $(2s2p)$, $(3s3p)$, $(3d)$, $(4s4p)$, $(4d4f)$, $(5s5p)$ etc.

Pentru un electron din configurație nu se iau în considerație contribuții ale elctronilor din alte grupe de configurații de la stînga. Fiecare electron din grupa de configurații contribuie la constanta de ecran cu 0,35 (sau 0,30 dacă este vorba de un electron $1s$). Electronii grupelor mai interne față de cea considerată contribuie la σ cu valoarea 1,00 (sau 0,85 în cazul primului grup imediat inferior celui considerat).

În acest caz energia de aproximație zero pentru orice electron, devine:

$$E_{\sigma,n'}=\frac{1}{2}\frac{(z-\sigma)^2}{n'^2}. \qquad (3.69)$$

Energia devine funcție de n și l deoarece $\sigma=f(n,\,l)$. Raportul $\frac{z-\sigma}{n'}=f$ se numește număr de sarcină nucleară efectivă.

Funcțiile proprii ale lui S l a t e r nu sînt ortogonale între ele și nu au noduri.

Totuși ele prezintă avantajul că sînt simple și se pot executa calcule ulterioare și integrări cu ele.

Aplicații. În cele ce urmează se studiază configurația $(3d)^2$. Cei doi electroni au numerele cuantice $n=3$ și $l=2$. Funcțiile proprii se notează cu valorile m_l și m_s. Ultima se scrie ca exponent. Aceste funcții produs sînt date în tabelul 4.

Tabelul respectiv se repetă pentru valorile negative ale lui M_L și M_S.

Există în total:

$$\frac{10!}{n!(10-n)!}=\frac{10\,.\,9}{1\,.\,2}=45$$

funcții produs.

Microstarea $(2^+,\,2^-)$ corespunde unui termen spectral ^1G. Acest termen spectral este reprezentat de nouă funcții produs, cîte una în fiecare căsuță sub $M_S=0$.

Microstarea $(2^+,\,1^+)$ corespunde termenului spectral ^3F. Acest termen spectral este caracterizat de $(2S+1)\,(2L+1)=3\cdot 7=21$ funcții produs. În căsuța $M_S=0$ și $M_L=3$ se găsește o microstare care corespunde termenului spectral ^1D. Pe această cale se găsește că stările posibile pentru configurația d^2 sînt: ^1G, ^3F, ^1D, ^3P și ^1S.

Funcţiile produs din tabelul 4 sînt funcţii proprii pentru operatorii **L** şi **S** numai cînd se găseşte o singură funcţie într-o căsuţă.

Pentru cazurile în care se găsesc mai multe funcţii produs într-o căsuţă este necesar să se formeze combinaţii liniare ale acestora spre a se obţine funcţii proprii ale operatorilor **L** şi **S**. Pentru aceasta se utilizează tehnica operatorilor de urcare şi de coborîre*. Pentru necesităţile din acest paragraf se reţin următoarele relaţii:

$$\mathbf{L}^{+}\psi(SLM_SM_L)=\hbar\sqrt{(L+M_L+1)\,(L-M_L)}\,\psi(SLM_LM_{L+1}). \quad (3.70)$$

$$\mathbf{L}^{-}\psi(SLM_SM_L)=\hbar\sqrt{(L-M_L+1)\,(L+M_L)}\,\psi(SLM_SM_{L-1}), \quad (3.71)$$

şi

$$\mathbf{L}^2\psi[(l_1, m_{l_1})\ldots(l_im_{l_i})\ldots(l_nm_{l_n})]=[\textstyle\sum_i l_i(l_i+1)+2\sum_{i>j} m_{l_i}m_{l_j}]\cdot$$

$$\cdot\,\psi[(l_1m_{l_1})\ldots(l_im_{l_i})\ldots(l_nm_{l_n})]+\sum_{i\neq j}\sqrt{(l_i+m_{l_i}+1)\;(l_i-m_{l_i})}\cdot$$

$$\cdot\sqrt{(l_j-m_{l_j}+1)(l_j+m_{l_j})}\,\psi[(l_1m_{l_1})\ldots(l_i, m_{l_i}+1)\ldots(l_j, m_{l_j}-1)]. \quad (3.72)$$

Există expresii asemănătoare pentru operatorii de spin. Cele de mai sus se aplică pentru calculul unor funcţii proprii. Pentru termenul ^1G aplicarea operatorilor $\mathbf{L}^2$ şi $\mathbf{S}^2$ duce la următoarele rezultate:

$$\mathbf{L}^2\psi(2^+,\ 2^-)=(2\cdot 3+2\cdot 3+2\cdot 2\cdot 2)\psi(2^+,\ 2^-)=4\cdot 5\psi(2^+, 2^-),$$

$$\mathbf{S}^2\psi(2^+,\ 2^-)=\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}+2\cdot\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\right]\psi(2^+, 2^-)+$$

$$+\psi(2^-, 2^+)=\left(\frac{3}{2}-\frac{1}{2}-1\right)\psi(2^+, 2^-)=0.$$

În consecinţă de la funcţia proprie $\psi(SLM_SM_L)=\psi(0404)=\psi(2^+, 2^-)$ se poate trece la funcţia proprie $\psi(0403)$ prin relaţiile:

$$\mathbf{L}^-\psi(0404)=\sqrt{1.8}\,\psi(0403)$$

şi

$$\mathbf{L}^-\psi(2^+, 2^-)=\sqrt{4}\,\psi(1^+, 2^-)+\sqrt{4}\,\psi(2^+, 1^-).$$

* Gray şi Wills. Phys. Rev. 38. 248 (1931).

Cu alte cuvinte:

$$\psi(0403)=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[\psi(2^+,\ 1^-)-\psi(2^-,\ 1^+)].$$

Prin aplicarea operatorului $\mathbf{L}^-$ asupra acestei funcţii proprii se obţine:

$$\sqrt{2.7}\,\psi(0402)=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[\sqrt{6}\psi(0^+, 2^-)+\sqrt{4}\psi(1^+, 1^-)-\sqrt{6}\psi(0^-, 2^+)-$$
$$-\sqrt{4}\psi(1^-, 1^+)]$$

şi

$$\psi(0402)=\sqrt{\frac{3}{14}}\,\psi(2^+,\ 0^-)+\sqrt{\frac{8}{14}}\,\psi(1^+,\ 1^-)-\sqrt{\frac{3}{14}}\,\psi(2^-,\ 0^+).$$

Pentru termenul spectral ^3F se obţine în acelaşi mod:

$$\psi(SLM_SM_L)=\psi(1313)=\psi(2^+,\ 1^+).$$

$$\mathbf{L}^-\psi(1313)=\sqrt{6}\,\psi(1312)=\sqrt{4}\,\psi(1^+,\ 1^+)+\sqrt{2\cdot 3}\,\psi(2^+,\ 0^+).$$

Deoarece starea $(1^+, 1^+)$ este interzisă de principiul lui P a u l i rezultă:

$$\psi(1312)=\psi(2^+,\ 0^+).$$

Funcţia $\psi(0202)$ a stării ^1D trebuie construită ca o combinaţie liniară a funcţiilor $\psi(2^+, 0^-)$, $\psi(2^-, 0^+)$ şi $\psi(1^+, 1^-)$ din căsuţa $M_L=2$ şi $M_S=0$. Această combinaţie liniară trebuie să fie ortogonală cu funcţiile $\psi(1302)$ şi $\psi(0402)$. În consecinţă:

$$\psi(0202)=a\,\psi(2^+,\ 0^-)+b\,\psi(2^-,\ 0^+)+c\,\psi(1^+,\ 1^-),$$

de unde se obţine:

$$a\sqrt{3}-b\sqrt{3}+c\sqrt{8}=0,$$

$$a+b=0.$$

Cu condiţia de normare $a^2+b^2+c^2=1$ se obţine:

$$\psi(0202)=\sqrt{\frac{2}{7}}\,\psi(2^+,\ 0^-)-\sqrt{\frac{2}{7}}\,\psi(2^-,\ 0^+)-\sqrt{\frac{3}{7}}\,\psi(1^+,\ 1^-).$$

Ţinînd seama de faptul că suma rădăcinilor unei ecuaţii seculare este egală cu suma elementelor diagonale ale determinantului secular, se obţine pentru energia termenilor:

$$E(^1G)=E(2^+,\ 2^-),$$

$$E(^3F)=E(2^+,\ 1^+),$$

$$E(^3F)+E(^1G)=E(2^+,\ 1^-)+E(2^-,\ 1^+),$$

$$E(^3F)+E(^1G)+E(^1D)=E(2^+,\ 0^-)+E(2^-,\ 0^+)+E(1^+,\ 1^-),$$

$$E(^3F)+E(^3P)=E(2^+,\ -1^+)+E(1^+,\ 0^+),$$

$$E(^1S)+E(^3P)+E(^1D)+E(^3F)+E(^1G)=E(2^+,\ -2^-)+E(2^-,\ -2^+)+$$
$$+E(1^+,\ -1^-)+E(1^-,\ -1^+)+E(0^+,\ 0^-).$$

Ţinînd seama că un element de matrice diagonal este dat de expresia:

$$\left(A\left|\frac{1}{r_{12}}\right|A\right)=\sum_{a>b=1}^{n}[J(ab)-K(ab)] \tag{3.73}$$

şi de datele din tabelul 7 se obţin pentru energiile termenilor spectrali expresiile:

$$E(^1G)=J(2,\ 2)=F_0+4F_2+F_4,$$

$$E(^3F)=J(2,\ 1)-K(2,\ 1)=F_0-8\ F_2-9\ F_4,$$

$$E(^1D)=J(2,\ 0)+J(2,\ 0)+J(1,\ 1)-J(2,\ 2)-J(2,\ 1)+K(2,\ 1)=$$
$$=F_0-3\ F_2+36\ F_4,$$

$$E(^3P)=J(2,\ -1)-K(2,\ -1)+J(1,\ 0)-K(1,\ 0)-J(2,\ 1)+K(2,\ 1)=$$
$$=F_0+7\ F_2-84\ F_4.$$

$$E\,(^1S)=J\,(2,\ -2)+J\,(2,\ -2)+J\,(1,\ -1)+J\,(1,\ -1)+J\,(0,\ 0)-$$
$$-J(2,\ 1)-J(2,\ 1)-J(1,\ 0)-J(1,\ 0)=F_0+14F_2+126\ F_4.$$

Pentru a exemplifica modul în care se obţin rezultatele de mai sus se calculează energia ^3P. Pentru acest scop se utilizează funcţia:

$$\psi(1111)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi(2^+,\ -1^+)-\sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi\,(1^+,\ 0^+)$$

dedusă mai sus. Se obţine astfel energia ^3P:

$$E(^3P)=\frac{2}{5}J(2,\ -1)-\frac{2}{5}\,K(2,\ -1)+\frac{3}{5}\,J\,(1,\ 0)-\frac{3}{5}\,K\,(1,\ 0)-$$
$$-\frac{2\sqrt{6}}{5}\left((2^+,\ -1^+)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|(1^+,\ 0^+)\right)+$$
$$+\frac{2\sqrt{6}}{5}\left((2^+,\ -1^+)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|(0^+,\ 1^+)\right)=\frac{2}{5}(F_0-2F_2-4\,F_4)-$$
$$-\frac{2}{5}\,(35\,F_4)+\frac{3}{5}\,(F_0+2\,F_2-24\,F_4)-\frac{3}{5}\,(F_2+30\,F_4)-$$
$$-\frac{2\sqrt{6}}{5}(-\sqrt{6}F_2+5\sqrt{6}F_4)+\frac{2\sqrt{6}}{5}\,(2\sqrt{6}F_2-10\sqrt{6}F_4)=F_0+7F_2-84F_4.$$

Acest rezultat concordă cu cel înregistrat mai înainte. Aceşti termeni spectrali sînt daţi în lucrarea lui M o o r e*.

Energia termenilor care apar din configuraţiile d^2, d^3, d^4 şi d^5 este dată în tabelul 10.

3.1.4. **Interacţia spin-orbită**

Orice electron are un moment magnetic:

$$\vec{\mu}=-\frac{e}{mc}\vec{s}\,. \tag{3.74}$$

Acest moment magnetic se orientează în cîmpul magnetic produs de curentul echivalent al electronului care se mişcă în jurul nucleului. Cîmpul magnetic este dat de expresia:

$$\vec{H}=\frac{\vec{E}\wedge\vec{v}}{c}=-\frac{1}{cr}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)\vec{r}\wedge\vec{v}=-\frac{1}{mcr}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)m\vec{v}\wedge\vec{r}=-$$
$$=-\frac{1}{mcr}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)\vec{l}. \tag{3.75}$$

Cîmpul electric are valoarea:

$$\vec{E}=\frac{Ze}{r^3}\vec{r}=-\left(\frac{\partial V(r)}{\partial r}\right)\frac{\vec{r}}{r}\,. \tag{3.76}$$

*) C. E. M o o r e. *Atomic Energy Levels*. Nat. Bur. Standards Circ. 467, vol. I. 1944. Vol. II. 1952. Vol. III. 1958.

Tabelul 10

Energia termenilor configuraţiilor d^n ($n=2-5$)

d^2:

$$E(^1S)=F_0+14F_2+126F_4$$
$$E(^1G)=F_0+4F_2+F_4$$
$$E(^3P)=F_0+7F_2-84F_4$$
$$E(^1D)=F_0-3F_2+36F_4$$
$$E(^3F)=F_0-8F_2-9F_4$$

d^3:

$$E(^2P)=3F_0-6F_2-12F_4$$
$$E\left(^2_{\pm}D\right)=3F_0+5F_2+3F_4\pm\sqrt{193F_2^2-1650F_2F_4+8\,325F_4^2}$$
$$E(^2F)=3F_0+9F_2-87F_4$$
$$E(^2G)=2F_0-11F_2+13F_4$$
$$E(^2H)=3F_0-6F_2-12F_4$$
$$E(^4P)=3F_0-147F_4$$
$$E(^4F)=3F_0-15F_2-72F_4$$

d^4:

$$E\left(^1_{\pm}S\right)=6F_0+10F_2+6F_4\pm{}^1/_2\sqrt{3\,088F_2^2-26\,400F_2F_4+133\,200F_4^2}$$
$$E\left(^1_{\pm}D\right)=6F_0+9F_2-76{,}5F_4\pm{}^1/_2\sqrt{1\,296F_2^2-10\,440F_2F_4+30\,825F_4^2}$$
$$E(^2F)=6F_0-48F_4$$
$$E\left(^1_{\pm}G\right)=6F_0-5F_2-6{,}5F_4\pm{}^1/_2\sqrt{708F_2^2-7\,500F_2F_4+30\,825F_4^2}$$
$$E(^1I)=6F_0-15F_2-9F_4$$
$$E\left(^3_{\pm}P\right)=6F_0-5F_2-76{,}5F_4\pm{}^1/_2\sqrt{912F_2^2-9\,960F_2F_4+38\,025F_4^2}$$
$$E(^3D)=6F_0-5F_2-129F_4$$
$$E\left(^3_{\pm}F\right)=6F_0-5F_2-76{,}5F_4\pm{}^1/_2\sqrt{612F_2^2-4\,860F_2F_4+20\,025F_4^2}$$
$$E(^3G)=6F_0-12F_2-94F_4$$
$$E(^3H)=6F_0-17F_2-69F_4$$
$$E(^5D)=6F_0-21F_2-189F_4$$

d^5:

$$E(^2S)=10F_0-3F_2-195F_4$$
$$E(^2P)=10F_0+20F_2-240F_4$$
$$E\left(^2_{\pm}D\right)=10F_0-3F_2-90F_4\pm\sqrt{513F_2^2-4\,500F_2F_4+20\,700F_4^2}$$
$$E(^2D)=10F_0-4F_2-120F_4$$
$$E\left(^2_{\pm}F\right)=10F_0-9F_2-165F_4$$
$$E(^2F)=10F_0-25F_2-15F_4$$
$$E\left(^2_{\pm}G\right)=10F_0-3F_2-155F_4$$
$$E(^2G)=10F_0-13F_2-145F_4$$
$$E(^2H)=10F_0-22F_2-30F_4$$
$$E(^2I)=10F_0-24F_2-90F_4$$
$$E(^4P)=10F_0-28F_2-105F_4$$
$$E(^4D)=10F_0-18F_2-225F_4$$
$$E(^4F)=10F_0-13F_2-180F_4$$
$$E(^4G)=10F_0-25F_2-190F_4$$
$$E(^6S)=10F_0-35F_2-315F_4$$

Interacţiunea magnetului $\vec{\mu}$ cu cîmpul magnetic $\vec{H}$ dă naştere energiei $H_{spin-orbită}$:

$$H_{spin-orbită}=-\frac{1}{2}\vec{H}\cdot\vec{\mu}=-\frac{1}{2c^2m^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\vec{l}\cdot\vec{s})=\xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s} \quad (3.77)$$

Relaţia (3.77) este valabilă pentru un electron. Pentru mai mulţi electroni, efectul se însumează dacă se neglijează interacţiunea spin-orbită a electronilor între ei. În acest caz se obţine:

$$\mathbf{H}_{(S-o)}=\sum_i \xi_i(r_i)\vec{l}_i\vec{s}_i. \quad (3.78)$$

Dacă în atom s-a stabilit cuplajul Russell-Saunders adică vectorii momentelor rezultante L şi S sînt bine definiţi, interacţiunea spin-orbită este dată de o formulă analogă:

$$\mathbf{H}_{S-o}=\xi(L,S)\vec{\mathbf{L}}\cdot\vec{\mathbf{S}}. \quad (3.79)$$

S-a definit astfel un operator $\mathbf{H}_{S-o}$ care va face parte din hamiltonianul complet care va perturba sistemul de nivele energetice ^{2S+1}L calculate fără a lua în considerare interacţiunea spin-orbită. În aceste condiţii se poate face un calcul de perturbaţie folosind ca bază de funcţii proprii, funcţiile proprii produs sau funcţiile $\psi(SLM_SM_L)$ şi ca operatori de perturbaţie, operatorii (3.78) sau (3.79). Perturbaţia fiind mică, ne putem limita pentru calculul ei numai la elementele diagonale. Perturbaţia spin-orbită va duce la ridicarea parţială a degenerării nivelelor energetice ^{2S+1}L.

În cuplaj Russell-Saunders perfect, momentul orbital total L şi momentul de spin total S, sînt şi momente mecanice care se însumează dînd un moment rezultant:

$$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}, \quad (3.80)$$

care este cuantizat. În consecinţă în cuplaj Russell-Saunders perfect toate valorile lui J ce rezultă dintr-un termen ^{2S+1}L sînt degenerate în raport cu energia. Cu alte cuvinte $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ nu se cuplează preferenţial, ci statistic, adică se comportă ca doi vectori independenţi.

O diferenţiere între valorile lui $\vec{J}$ se obţine numai dacă orientarea vectorilor $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ nu mai este indiferentă, dacă intervine în hamiltonian o nouă formă de energie ce depinde de orientarea lui $\vec{L}$ şi $\vec{S}$, adică dacă intervine interacţia spin-orbită.

Orientări reciproce ale lui $\vec{L}$ și $\vec{S}$ diverse, înseamnă valori diferite ale lui $\vec{J}$. Deci energia totală devine funcție și de $\vec{J}$. Un termen ^{2S+1}L se va scinda într-un multiplet de nivele cu energii puțin diferite. Vor fi atîtea nivele cîte valori poate lua J pentru acel termen. Separarea între nivele va fi cu atît mai mare cu cît este mai mare valoarea coeficientului $\xi(L, S)$. Factorul $\xi(L, S)$ se numește factor de separare spectroscopică sau factorul L a n d é.

Energia nivelelor este dată de expresia:

$$H_{S-o}(ii)=\int \psi(SLJM)\,|\,\xi\mathbf{LS}\,|\,\psi(SLJM)\,d\tau=$$

$$=\xi(S, L)\int\psi(SLJM)\left|\frac{J^2-L^2-S^2}{2}\right|\psi(SLJM)\,d\tau=$$

$$=\xi(S, L)\cdot\frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2}. \qquad (3.81)$$

Diferența de energie între două componente vecine ale multipletului este:

$$H_{S-o}(J)-H_{S-o}(J-1)=\xi(S, L)J. \qquad (3.82)$$

Cu alte cuvinte distanța între componentele unui multiplet nu este constantă ci este un multiplu par al valorii mai mari a lui J. Aceasta este regula intervalului sau regula lui L a n d é. Acest fapt este ilustrat în tabelul 11 pentru starea fundamentală a fierului care este un ^5D al configurației $(3d)^6\ (4s)^2$ cu valorile posibile ale lui $J=4, 3, 2, 1, 0$.

Tabelul 11

Regula intervalului

$^{2S+1}L_J$	Energia, cm^{-1}	Interval, cm^{-1}	$\xi_{exp}=\frac{\text{Interval}}{J}$
$^5D_4$	0	416	104
$^5D_3$	416	288	96
$^5D_2$	704	184	92
$^5D_1$	888	90	90
$^5D_0$	978		

Comutativitatea operatorilor. Hamiltonianul fără termenul interacțiunii spin-orbită comută cu operatorii momentelor, adică cu $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{M}_L$ și $\mathbf{M}_S$. În consecință comută și cu $\mathbf{M}_J=\mathbf{M}_L+\mathbf{M}_S$ și cu $\mathbf{M}_{JX}$ și $\mathbf{M}_{JY}$ și cu pătratele lor, adică cu $\mathbf{J}^2$.

Termenul interacțiunii spin-orbită din Hamiltonian $\mathbf{H}_{S-o}$ comută cu $\mathbf{M}_J$ și cu $\mathbf{J}^2$ însă nu comută cu $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{M}_L$ și $\mathbf{M}_S$. Operatorul ξ **L. S** este un produs scalar cu următoarele componente:

$$\xi\mathbf{LS}=(\mathbf{M}_{LX}\,\mathbf{M}_{SX}+\mathbf{M}_{LY}\,\mathbf{M}_{SY}+\mathbf{M}_{LZ}\mathbf{M}_{SZ})=$$
$$=\xi\textstyle\sum_i(m_{l_{x_i}}\,m_{s_{z_i}}+m_{l_{y_i}}m_{s_{y_i}}+m_{l_{z_i}}\,m_{s_{z_i}}). \qquad (3.83)$$

Operatorul $\mathbf{M}_J$ are expresia:

$$\mathbf{M}_{JZ}=\mathbf{M}_{LZ}+\mathbf{M}_{SZ}=\textstyle\sum_i(m_{l_{z_i}}+m_{s_{z_i}}). \qquad (3.84)$$

Deoarece operatorii care acționează asupra unui electron comută cu operatorii care acționează asupra altor electroni se poate neglija indicele i pentru a proba că $\mathbf{H}_{S-o}$ comută cu $\mathbf{M}_{JZ}$:

$$\mathbf{M}_{JP}\cdot\mathbf{H}_{S-o}-\mathbf{H}_{S-o}\cdot\mathbf{M}_{JZ}=(m_{l_z}+m_{s_z})\,(m_{l_x}\,m_{s_x}+m_{l_y}\,m_{s_y}+m_{l_z}\,m_{s_z})-$$
$$-(m_{l_x}m_{s_x}+m_{l_y}m_{s_y}+m_{l_z}m_{s_z})\,(m_{l_z}+m_{s_z})=$$
$$=(m_{l_z}\,m_{l_x}-m_{l_x}\,m_{l_z})\,m_{s_x}+(m_{l_z}\,m_{l_y}-m_{l_y}\,m_{l_z})\,m_{s_y}+$$
$$+(m_{l_z}\,m_{s_x}-m_{s_x}\,m_{s_z})\,m_{l_x}+(m_{s_z}\,m_{s_y}-m_{s_y}\,m_{s_z})\,m_{l_y}=$$
$$=i\frac{h}{2\pi}(m_{l_z}\,m_{s_x}-m_{l_x}\,m_{s_y}+m_{l_x}\,m_{s_y}-m_{l_y}\,m_{s_x})=0. \qquad (3.85)$$

Analog se poate demonstra că $\mathbf{H}_{S-o}$ comută cu $\mathbf{M}_{JX}$ și $\mathbf{M}_{JY}$ în consecință comută și cu $\mathbf{M}^2_{JZ}$, $\mathbf{M}^2_{JX}$ și $\mathbf{M}^2_{JY}$ și în sfîrșit cu $\mathbf{J}^2$.

Urmează că $\mathbf{M}_J$ și $\mathbf{J}$ au valori bine definite.

Operatorul $\mathbf{M}_L=\sum_i m_{l_{z_i}}$ nu comută cu $\mathbf{H}_{S-o}$.

$$\mathbf{M}_L\,\mathbf{H}_{S-o}-\mathbf{H}_{S-o}\mathbf{M}_L=m_{l_z}\,(m_{l_x}\,m_{s_x}+m_{l_y}\,m_{s_y}+m_{l_z}\,m_{s_z})-$$
$$-(m_{l_x}m_{s_x}+m_{l_y}m_{s_y}+m_{l_z}\,m_{s_z})\,m_{l_z}=m_{s_x}\,(m_{l_z}\,m_{l_x}-m_{l_x}\,m_{l_z})+$$
$$+m_{s_y}\,(m_{l_z}\,m_{l_y}-m_{l_y}\,m_{l_z})=i\frac{h}{2\pi}\,(m_{s_x}\,m_{l_y}-m_{s_y}\,m_{l_x})\neq 0. \qquad (3.86)$$

În același mod se poate arăta că operatorul $\mathbf{H}_{S-o}$ nu comută cu $\mathbf{M}_S$ și cu componentele x și y ale lui L și S, și deci nici cu $\mathbf{L}^2$ și $\mathbf{S}^2$.

Aceasta înseamnă că momentele $\vec{L}$ și $\vec{S}$ cu toate componentele lor nu mai sînt în autostare deci nu vor mai avea valori bine definite.

Deci S, L, M_S, M_L nu mai sînt numere cuantice „bune". De aici rezultă că în determinantul secular elementele de matrice nediagonale care aparţin la valori diverse ale lui L sau M_L etc. nu vor mai fi egale cu zero conform teoremei de necombinare. Rămîn diferite de zero numai elementele de matrice între funcţii proprii de tip (3.48) care corespund la valori diferite ale lui M_J. De obicei efectul interacţiunii spin-orbită este mic. O primă aproximaţie se face neglijînd interacţiunea spin-orbită în elementele nediagonale şi luînd-o în considerare în cele diagonale.

Funcţiunile proprii $\psi(SLJM_J)$ se calculează rezolvînd toate elementele de matrice ale problemei seculare, calculînd energia şi folosind valorile acesteia pentru a calcula funcţiile proprii $\psi(SLJM_J)$ „bune" după metoda generală a teoriei perturbaţiilor.

Prin urmare este necesar să se calculeze elementele de matrice ale interacţiunii spin-orbită fie folosind ca bază funcţiile proprii produs (3.48) fie folosind ca bază funcţiile $\psi(SLM_SM_L)$. Elementele de matrice diagonale sînt date de formulele:

$$\int \psi(SLM_SM_L) |\, \xi \mathbf{LS} \,| \, \psi(SLM_SM_L)\ d\tau = \xi(SL) M_S\, M_L;$$

$$\int \varphi_i |\, \xi \mathbf{LS} \,| \, \varphi_i d\tau_i = \sum_i \xi_i\ m_{l_i}\, m_{s_i}. \qquad (3.87)$$

Pentru a exemplifica, să luăm cazul configuraţiei p^2. În cuplaj Russell-Saunders perfect această configuraţie conţine termenii ^1D, ^3P şi ^1S. Prin intervenţia interacţiunii spin-orbită ne aşteptăm la stările: $^1D_2$, $^1S_0$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$.

Funcţia proprie produs (1^+0^+) este unica stare cu: $M_L=1$, $M_S=1$. În consecinţă este starea ^3P cu $\psi(SLM_SM_L)=(1111)$. Această stare este şi o stare a tripletului cu $M_S=2$. În aproximaţie de zero ceasta va fi şi funcţia proprie $\psi(SLJM_J)=(1122)$ a termenului $^3P_2$. Folosind formulele de mai sus se obţine:

$$H_{ii}(^3P_2) = 1 \cdot \xi(^3P_2) = \frac{1}{2}\,\xi(np).$$

Se obţine deci:

$$\xi(^3P_2) = \frac{1}{2}\,\xi(np).$$

Să analizăm starea cu $M_J=1$, pentru care avem trei funcţii proprii produs. Funcţia proprie produs (1^+-1^+) cu $M_L=0$, $M_S=+1$ corespunde funcţiunii proprii $\psi(SLM_SM_L)=(1110)$ a termenului

^3P. Sub interacţiunea spin-orbită această stare se poate combina liniar cu alţi termeni care au $M_J=1$ ca de exemplu: cu (1^+0^-) şi $(1-0^+)$ care în aproximaţia $\psi(SLM_SM_L)$ se pot combina liniar numai între ei, dînd funcţiunile proprii $\psi(SLM_SM_L)=(1101)$ a termenului ^3P şi $\psi(SLM_SM_L)$ a termenului ^1D.

Combinaţia liniară care corespunde singletului D rămîne în esenţă nealterată şi în cuplajul spin-orbită şi devine funcţie proprie $\psi(SLJM_J)=(0221)$. Din cele trei funcţii proprii produs cu $M_J=1$ se mai pot forma alte două combinaţii liniare care vor fi funcţiile proprii $\psi(SLJM_J)=(1121)$ a termenului $^3P_2$ şi $\psi(SLJM_J)=(1111)$ a termenului $^3P_1$.

Aplicînd regula diagonalei la cele trei elemente de matrice diagonale ale interacţiunii spin-orbită din subdeterminantul care are $M_J=1$, se obţine:

$$\sum_i H_{ii} = 0 = H_{S-o}(^1D_2) + H_{S-o}(^3P_2) + H_{S-o}(^3P_1).$$

Deoarece $H_{S-o}(^1D)=0$ se obţine:

$$H_{S-o}(^3P_1) = -\,\xi(^3P_2) = -\,\frac{1}{2}\,\xi(np).$$

Să analizăm starea $M_J=0$ pentru care avem cinci funcţii proprii produs: (1^-0^-), (0^+-1^+), (1^+-1^-) (1^--1^+) şi (0^+0^-).

În cuplaj Russell-Saunders acestea formează funcţiile proprii $\psi(SLM_SM_L)=(11-11)$, $\psi(SLM_SM_L)=(111-1)$, $\psi(SLM_SM_L)=(1100)$ ale termenului ^3P şi $\psi(SLM_SM_L)=(0200)$ a termenului ^1D şi $\psi(SLM_SM_L)=(0000)$ a termenului ^1S.

În cuplajul spin-orbită funcţiile proprii vor fi: $\psi(SLJM_J)=(1120)$ ce corespunde termenului $^3P_2$, $\psi(SLJM_J)=(1110)$ ce corespunde termenului $^3P_1$, $\psi(SLJM_J)=(1100)$ ce corespunde termenului $^3P_0$, $\psi(SLJM_J)=(0200)$ ce corespunde termenului $^1D_2$ şi $\psi(SLJM_J)=(0000)$ ce corespunde lui $^1S_0$. Suma diagonalei este:

$$\sum_i H_{ii} = H_{S-o}(^1D_2) + H_{S-o}(^1S_0) + H_{S-o}(^3P_0) + H_{S-o}(^3P_1) +$$

$$+ H_{S-o}(^3P_2) = -\,\xi(np).$$

Ştiind că $^3P_1$ şi $^3P_2$ au energii de interacţiune spin-orbită egale şi contrare şi că ^1D şi ^1S nu suferă cuplaj spin-orbită, rezultă:

$$H_{S-o}(^3P_0) = -\,\xi(np) = -2\,\xi(^3P).$$

Ţinînd seamă de cele de mai sus, se poate da diagrama nivelelor energetice ale configuraţiei p^2 în cuplaj Russell-Saunders şi cuplaj spin-orbită (fig. 11).

Se observă că distanţele $^3P_2-{}^3P_1$ şi $^3P_1-{}^3P_0$ sînt respectiv $2\xi(^3P)$ şi $\xi(^3P)$ în acord cu regula intervalului. Centrul de gravitate al ^3P rămîne invariant în urma aplicării interacţiunii spin-orbită. Mai precizăm faptul că există două funcţii proprii (1^+0^+) şi (1^+1^-) care au $M_J=2$. Acestea se pot combina între ele.

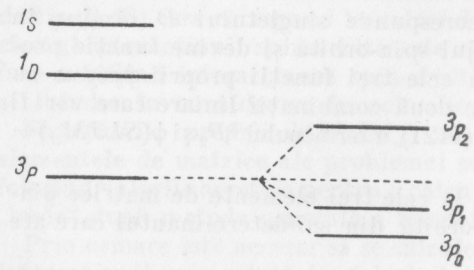


Fig. 11 Nivelele energetice ale configuraţiei p^2.

Pentru a calcula funcţiile proprii bune nu se poate identifica funcţia $\psi=(1^+0^+)$ cu $\psi(SLJM_J)=(1122)$ şi $\psi=(1^+1^-)$ cu $\psi(SLJM_J)=$ $=\psi(0222)$ ca în simplificarea de mai sus, ci vom avea:

$$\psi(SLJM_J)=\psi(0222)=a\,\psi(1^+1^-)+b\,\psi(1^+0^+),$$

$$\psi(SLJM_J)=\psi(1122)=a\,\psi(1^+0^+)-b\,\psi(1^+1^-),$$

cu $a^2+b^2=1$ şi $a\gg b$. Aceasta arată clar că $\vec{L}$ şi $\vec{S}$ nu mai au valori bine definite.

Separarea între componentele multipleţilor care sînt multipli de $\xi(SL)$ este de circa 100 cm^{-1} pentru elementele din prima perioadă de tranziţie (Ti-Cu), de circa 1 000 cm^{-1} pentru elementele celei de a doua perioadă de tranziţie (Zn—Ag) şi de ordinul 10 000 cm^{-1} pentru elementele celei de a treia perioade de tranziţie (Hf—Au). Deoarece separarea între termenii ^{2S+1}L a cuplajului Russell-Saunders datorită repulsiei electrostatice între electroni este de ordinul 10 000—50 000 cm^{-1} se observă că interacţiunea spin-orbită se poate neglija pentru elementele uşoare.

4

SIMETRIA MOLECULELOR

Prin rotirea unui cub care stă cu una din feţe spre observator, cu un unghi de 90° se obţine o altă poziţie a cubului care nu se poate distinge de prima.

Cînd se schimbă poziţia unui corp astfel ca poziţia finală a corpului să nu se poată distinge de cea iniţială se spune că s-a realizat o operaţie de simetrie.

Axa de rotaţie în jurul căreia s-a rotit cubul se numeşte element de simetrie. Operaţiile şi elementele de simetrie sînt legate între ele. Se cunosc următoarele operaţii şi elemente de simetrie:

1) *Identitatea*. A nu schimba poziţia unei molecule, înseamnă a săvîrşi o operaţie de simetrie numită identitate. Identitatea se notează cu simbolul E.

2) *Reflecţia*. Dacă o moleculă posedă un plan de simetrie, reflecţia în acest plan lasă molecula aparent neschimbată. Se notează simbolic cu σ elementul respectiv, adică planul de simetrie şi operaţia de reflexie. Molecule ca CCl_4, $SOCl_2$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ etc., posedă plane de simetrie.

3) *Inversia*. Dacă o moleculă îşi poate schimba coordonatele (x, y, z) ale fiecărui nucleu, relative la un punct, în coordonatele $(-x, -y, -z)$ şi se obţine o conformaţie echivalentă, atunci punctul respectiv se numeşte *centru de simetrie*. Centrul de simetrie se mai numeşte *centru de inversie* şi operaţia respectivă se numeşte *inversie*. Se notează cu simbolul i. Moleculele CO_2, SF_6, etc. posedă centre de inversie.

4) *Rotaţia*. *a*) *Axe proprii de rotaţie*. Prin rotaţia unui pătrat cu un unghi de 90° în jurul unei axe perpendiculare pe planul hîrtiei se obţine o poziţie echivalentă a acestuia (fig. 12).

Axa de rotaţie şi operaţia de rotaţie se notează cu C. Simbolul C_n se utilizează pentru a indica o rotaţie de $360/n$ grade.

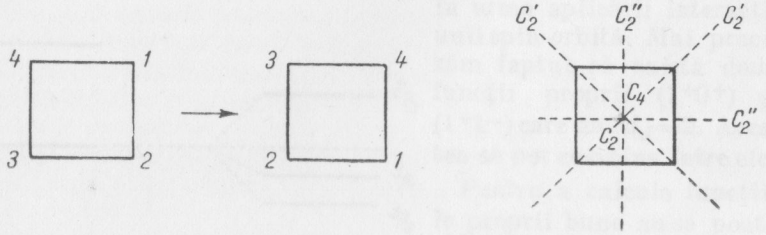


Fig. 12 Rotaţia unui pătrat şi axele sale de rotaţie.

Prin mişcarea coordonatelor în sens invers acelor unui ceasornic moleculele se rotesc în sensul acelor unui ceasornic.

Axa cu ordinul cel mai mare, adică axa cu cel mai mare sufix se numeşte axă principală. Pentru un ion complex de exemplu, $PtCl_4^{2-}$ plan pătrat (fig. 13) axa principală C_4 este perpendiculară pe planul hîrtiei. Se poate repeta operaţia de rotaţie. Se obţine astfel o altă conformaţie (*b*) echivalentă, însă, nu identică. Se poate scrie această rotaţie dublă ca C_4^2. Aceeaşi configuraţie se poate obţine printr-o rotaţie de 180° (C_2). O rotaţie ulterioară duce la altă configuraţie echivalentă, astfel încît C_4^3 este de asemenea o operaţie de simetrie. A patra rotaţie de 90° duce la poziţia iniţială. Cele patru operaţii succesive, de mai sus, se pot scrie:

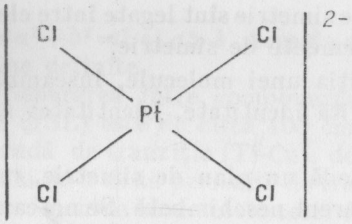


Fig. 13 Ionul $[PtCl_4]^{2-}$ plan pătrat.

$$C_4^1 = C_4^1$$
$$C_4^2 = C_2$$
$$C_4^3 = C_4^3$$
$$C_4^4 = E$$

Există deci două operaţii C_4, una este C_4^1 şi cealaltă C_4^3, deoarece restul sînt egale cu alte operaţii. Axele de rotaţie de tipul celor de mai sus se numesc axe proprii de rotaţie.

b) *Axe improprii de rotaţie*. O rotaţie improprie constă dintr-o rotaţie urmată de o reflecţie într-un plan perpendicular la axa de

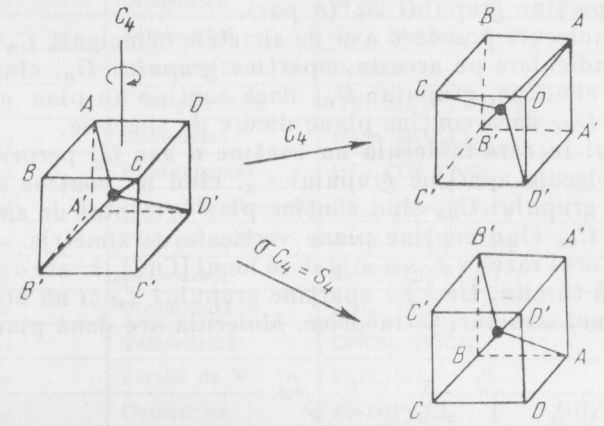


Fig. 14 Axe improprii de rotaţie.

rotaţie. Se notează cu simbolul S_n unde n are aceeaşi semnificaţie ca şi în cazul anterior. Din figura 14 se observă că un tetraedru are o axă S_4 şi nu are o axă C_4, deoarece printr-o rotaţie C_4 nu se obţine o conformaţie echivalentă.

Notarea grupurilor punctuale. O anumită moleculă este caracterizată de operaţiile de simetrie care o transformă în ea însăşi. De exemplu ionul carbonat se distinge prin operaţiile E, C_3, C_3^2, $3C_2$, σ_h, $2S_3$ şi $3\sigma_v$ unde indicele h reprezintă un plan orizontal şi v un plan vertical. Se obişnuieşte să se caracterizeze simetria unei molecule cu ajutorul unui singur simbol. Se utilizează simbolurile introduse de S c h o e n f l i e s. Totalitatea operaţiilor de simetrie ale unei molecule constituie un grup matematic, un grup de simetrie, sau un grup punctual.

Moleculele octaedrice aparţin grupului O_h, cele tetraedrice grupului T_d şi cele liniare grupurilor $C_{\infty v}$ sau $D_{\infty h}$. Un număr mic de molecule aparţin grupului I_h. Acestea sînt molecule icosaedrice (ex. $B_{12}H_{12}^{2-}$). Moleculele liniare cu centrul de simetrie aparţin

grupului $D_{\infty h}$ și cele ce nu posedă centrul de simetrie aparțin grupului $C_{\infty v}$.

Dacă molecula nu are axe de simetrie C_n și nici un alt element de simetrie aparține grupului C_1, dacă are centrul de inversie, grupului C_i și dacă are plan de simetrie, grupului C_S.

Dacă molecula posedă alte axe de simetrie S_{2n} (cu sau fără inversie) aparține grupului S_n (n par).

Dacă molecula posedă o axă de simetrie principală C_n și n axe C_2 perpendiculare pe aceasta, aparține grupului D_n, cînd nu are plane de simetrie, grupului D_{nh} dacă conține un plan orizontal, grupului D_{nd} dacă conține plane diedre de simetrie.

În cazul în care molecula nu conține n axe C_2 perpendiculare pe C_2 molecula aparține grupului C_n, cînd nu conține plane de simetrie, grupului C_{nh} cînd conține plan orizontal de simetrie și grupului C_{nv} cînd conține plane verticale de simetrie.

Cu ajutorul razelor X s-a arătat că ionul $[CuCl_4]^{2-}$ are o structură octaedrică turtită. Deci nu aparține grupului T_d și nu are axe C_3 proprii unei structuri tetraedrice. Molecula are două plane de simetrie și o axă C_2 (fig. 15). Mai puțin clară pentru neinițiați este axa C_2' la 45° față de planele de simetrie. Fiindcă molecula are două plane de simetrie aparține grupului D_2, D_{2h} sau D_{2d}. Planele de simetrie sînt diedrice nu orizontale, deci molecula aparține grupului D_{2d}.

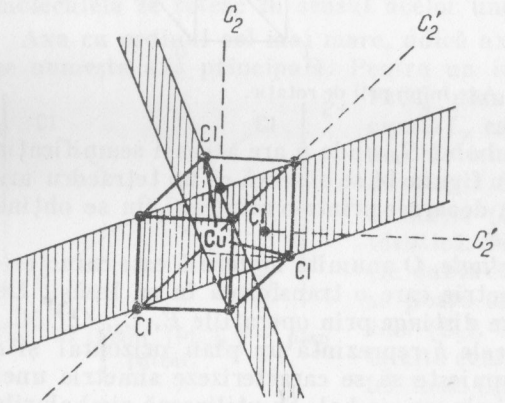


Fig. 15 Ionul $(CuCl_4)^{2-}$ cu planele și axele sale de simetrie.

Exemple de molecule care aparțin celor mai comune grupuri punctuale sînt date în tabelul 12.

Tabelul 12

Exemple de molecule care aparțin unor grupuri punctuale

Grup punctual	Forma	Molecula
O_h	Octaedrică	SF_6, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, PCl_6^-
T_d	Tetraedrică	CH_4, Me_4N^+, $ZnCl_4^{2-}$
D_{6h}	Hexagonală	Benzen
D_{4h}	Plan pătratică	$(Ni(CN)_4)^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$
D_{4h}	Octaedrică	*trans*-$NiPy_4Cl_2$
D_{3h}	Plan trigonal	BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-
D_{3h}	Piramidă trigonală	PF_5, trans-PCl_3F_2
D_{2h}	Plan pătrată	*trans*-$NiPy_2(NCS)_2$
C_{4v}	Octaedrică	$Mn(CO)_5I$, SF_5Cl
C_{3v}	Piramidală	NH_3, PCl_3
C_{3v}	Tetraedrică	$CHCl_3$, $POCl_3$
C_{2v}	Formă de V	H_2O, SO_2
C_{2v}	Octaedrică	*cis*-$NiPy_4Cl_2$
C_{2v}	Plan pătratică	*cis*-$NiPy_2(NCS)_2$
C_{2v}	Tetraedrică	$NiPy_2I_2$

4.1. TEORIA GRUPURILOR

O mulțime de elemente care satisfac următoarele axiome formează un grup:

1) Există un element unitate

2) Elementele grupului R satisfac relația de identitate:

$$ER=RE=R. \tag{4.1}$$

3) Produsul elementelor P, Q, R etc., ale grupului este distributiv:

$$P(QR)=(PQ)R. \tag{4.2}$$

4) Orice element al grupului R posedă un element invers S. Elementele și inversele lor satisfac relația inversiunii:

$$RS=SR=E. \tag{4.3}$$

Să considerăm o moleculă plană de tip AB_3 (fig. 16). Aceasta are următoarele elemente de simetrie: E, σ_h, $C_3(1)$, $C_3(2)$, $S_3(1)$, $S_3(2)$, σ_{v_1} σ_{v_2}, σ_{v_3}, $C_2(1)$, $C_2(2)$, $C_2(3)$. Axa ternară este perpendiculară pe planul moleculei. Axele binare sînt pe bisectoarele unghiurilor din vîrfurile A, B, C în planul figurii.

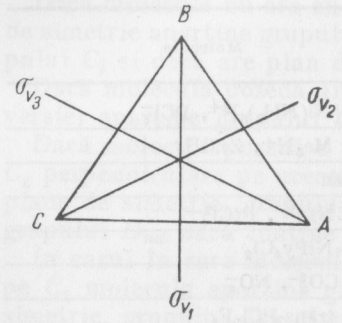


Fig. 16 Elemente de simetrie ale unei molecule plane de tip AB_3.

Produsul a două operații este egal cu o altă operație pentru același sistem. De exemplu:

$$\sigma_{v_1} \cdot \sigma_{v_2} = C_3.$$

Pentru a explica această relație să admitem că A este supus unei reflecții în planul σ_{v_2}. În acest caz A se transformă în B. Elementul B supus unei reflecții în planul σ_{v_2} rămîne neschimbat deoarece acest plan conține pe B. A supune pe A unei rotații de 120° în cazul de mai sus. Se observă că în cazul produsului de mai sus acționează în primul rînd operația care se găsește cel mai la dreapta în produs.

Din figura 16 se observă că produsul:

$$\sigma_{v_2}\sigma_{v_1} = C_3^2.$$

Aceasta înseamnă că ordinea operațiilor prezintă importanță. Produsul a două operații notate A și B este comutativ dacă există relația:

$$AB = BA$$

În cazul de mai sus produsul a două operații nu este comutativ.

Totalitatea produselor dintre operațiile grupului D_{4h} căruia aparține molecula plană AB_4 sînt trecute în tabelul 13. Se observă că produsul a două operații de tipul C_3 și C_3^2:

$$C_3 \cdot C_3^2 = E$$

de unde rezultă că C_3^2 este reciprocul lui C_3. O relație analogă este:

$$C_2(1)C_2(1) = E$$

de unde rezultă că $C_2(1)$ este propriul său reciproc.

Biblioteca Facultății de Chimie

Tabelul 13

Tabela de multiplicare a operațiilor grupului D_4h

D_{4h}	E	C_4	C_4^3	C_2	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$
E	E	C_4	C_4^3	C_2	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2''(2)$	$C_2''(2)$
C_4	C_4	C_2	E	C_4^3	$C_2''(2)$	$C_2''(1)$	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$
C_4^3	C_4^3	E	C_2	C_4	$C_2''(1)$	$C_2(2)$	$C_2'(2)$	$C_2'(1)$
C_2	C_2	C_4^3	C_4	E	$C_2'(2)$	$C_2'(1)$	$C_2''(2)$	$C_2''(1)$
$C_2'(1)$	$C_2'(1)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$	$C_2'(2)$	E	C_2	C_4	C_4^3
$C_2'(2)$	$C_2'(2)$	$C_2''(2)$	$C_2''(1)$	$C_2'(1)$	C_2	E	C_4^3	C_4
$C_2''(1)$	$C_2(1)$	$C_2'(2)$	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	C_4^3	C_4	E	C_2
$C_2''(2)$	$C_2(2)$	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2''(1)$	C_4	C_4^3	C_2	E

Clasele operațiilor de simetrie. Dacă este îndeplinită relația:

$$X \cdot A \cdot X^{-1} = B, \qquad (4.4)$$

unde X, A și B sînt operații de simetrie ale unui grup, se spune că operațiile de simetrie A și B aparțin aceleiași clase. De exemplu:

$$C_3\sigma_{v_1}C_3^{-1} = \sigma_{v_3}.$$

Operațiile de simetrie σ_{v_1} și σ_{v_3} sînt conjugate. Toate elementelconjugate formează o clasă. Pentru operațiile de simetrie ale grue pului D_{3h} se obțin șase clase:

1. E 4. $2S_3$
2. σ_h 5. $3\sigma_v$
3. $2C_3$ 6. $3C_2$

Reprezentările grupurilor de simetrie. Aplicarea operațiilor de simetrie la obiecte concrete constituie o reprezentare a grupului. Elementele concrete formează o bază a reprezentării și ele pot fi puncte materiale, figuri geometrice, molecule, atomi, vectori, coordonate, funcții, funcții proprii.

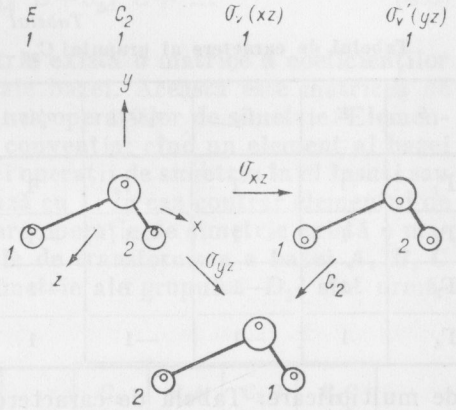


Fig. 17 Acțiunea operației $\sigma(yz)$.

Molecula de apă aparține grupului C_{2v}. Operațiile de simetrie sînt: E, C_2, $\sigma_v(XZ)$, $\sigma_v(YZ)$. Modul cum acționează o astfel de operație se vede din figura 17.

Tabelul 14

Multiplicarea operațiilor din grupul C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
E	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
C_2	C_2	E	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	E	C_2
$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E

Tabelul 14 prezintă operațiile de multiplicare pentru acest grup*. Dacă se acordă numărul 1 pentru fiecare operație:

E	C_2	$\sigma_v(XZ)$	$\sigma_v(YZ)$
1	1	1	1

atunci o operație de multiplicare se realizează de exemplu:

$$C_2\sigma_v(XZ)=\sigma_v'(YZ)=1.1=1.$$

În mod asemănător se obține tabelul 15 de numere:

Tabelul 15

Tabelul de caractere al grupului C_{2v}

S	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	—1	—1
Γ_3	1	—1	1	—1
Γ_4	1	—1	—1	1

În acest mod tabela de multiplicare se înlocuiește cu tabela de numere. Numerele respective se numesc caractere. Acestea satisfac regulile de multiplicare a operațiilor din cadrul grupului C_{2v}.

Fiecare linie de caractere notată Γ_i se numește o reprezentare a grupului din cauză că aceasta reprezintă tabela de multiplicare. Tabela de caractere se poate simplifica grupînd împreună toate operațiile dintr-o clasă. Se obțin în acest fel reprezentări ireductibile. Numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor. Primele reprezentări sînt reductibile.

* D. Negoiu, Studii și cercetări de chimie *2*, 219—24 (1962)

La orice operație de simetrie corespunde în mecanica cuantică un operator. Astfel de exemplu operației C_3 îi corespunde un operator $\mathbf{C}_3$. Prin aplicarea acestui operator punctului A din figura 16 acesta se transformă în punctul B. Aceasta se poate scrie:

$$\mathbf{C}_3A=B.$$

Toate operațiile de simetrie se pot scrie în mod operațional. Pentru cazul moleculei AB_3 din figura 16 se poate scrie:

$\mathbf{E}A=A$	$\mathbf{E}B=B$	$\mathbf{E}C=C$
$\mathbf{C}_3A=B$	$\mathbf{C}_3B=C$	$\mathbf{C}_3\mathbf{C}=A$
$\sigma_{v_1}A=C$	$\sigma_{v_1}B=B$	$\sigma_{v_1}C=A$

Într-un mod asemănător se pot scrie și celelalte operații. În general un element al bazei se poate transforma într-o combinație liniară a elementelor bazei:

$$\mathbf{S}A=s_{1A}\ A+s_{2A}\ B+S_{3A}\ C+\ \ldots \qquad (4.5)$$

Pentru orice operație de simetrie există o matrice a coeficienților S_{ij} pentru diferite elemente ale bazei. Aceasta este matricea de transformare a bazei sub acțiunea operațiilor de simetrie. Elementele de matrice se obțin după convenția: cînd un element al bazei se transformă sub acțiunea unei operații de simetrie în el însuși sau în alt element aceasta se notează cu 1. În caz contrar elementul de matrice este zero. Pentru fiecare operație de simetrie există o matrice de transformare. Matricile de transformare a bazei A, B, C sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} sînt următoarele:

E	$\mathbf{E}A$	$\mathbf{E}B$	$\mathbf{E}C$
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

C_3	$\mathbf{C}_3A$	$\mathbf{C}_3B$	$\mathbf{C}_3C$
A	0	0	1
B	1	0	0
C	0	1	0

C_3^2	C_3^2A	C_3^2B	C_3^2C
A	0	1	0
B	0	0	1
C	1	0	0

σ_v	σ_vA	σ_vB	σ_vC
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

σ_{v_1}	$\sigma_{v_1}A$	$\sigma_{v_1}B$	$\sigma_{v_1}C$
A	0	0	1
B	0	1	0
C	1	0	0

σ_{v_2}	$\sigma_{v_2}A$	$\sigma_{v_2}B$	$\sigma_{v_2}C$
A	0	1	0
B	1	0	0
C	0	0	1

σ_{v_3}	$\sigma_{v_3}A$	$\sigma_{v_3}B$	$\sigma_{v_3}C$
A	1	0	0
B	0	0	1
C	0	1	0

Suma diagonalei principale $\sum_i s_{ii}$ reprezintă caracterul χ_s operației S în reprezentarea dată.

Relațiile de multiplicare a operațiilor de simetrie se pot controla cu ajutorul matricilor de transformare. Astfel, de exemplu, $\sigma_{v_1} \cdot \sigma_{v_2} = C_3$ se poate scrie ca un produs între matricile respective:

$$\Gamma(\sigma_{v_1})\ \Gamma(\sigma_{v_2}) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \Gamma(C_3) \qquad (4.6)$$

Transformarea bazei și a reprezentărilor. Alegerea bazei de reprezentare a unui grup de simetrie nu este o problemă rigidă, univocă. Mai multe baze pot descrie comportarea aceluiași obiect fizic concret.

În locul unei baze alese arbitrar se poate alege și o combinație liniară a elementelor primei baze fără a altera semnificația fizică a reprezentării. Acest fapt este valabil cînd elementele concrete sînt puncte materiale sau corpuscule. Semnificația fizică se ia în considerare cînd combinația liniară este formată din funcții proprii care trebuie să lase inalterată valoarea energiei totale, și care constituie soluții fizice admisibile ale ecuației lui S c h r ö d i n g e r.

În cazul figurii 16 să admitem că *A*, *B* și *C* sînt trei funcții proprii care au o distribuție unghiulară astfel ca să se realizeze densitatea de electroni maximă pe direcțiile *OA*, *OB* și *OC*. Să admitem că aceste funcții proprii sînt degenerate în raport cu energia.

Fără a falsifica valorile proprii ale energiei se poate lua ca bază în locul lui *A*, *B*, *C*, o alta, formată din combinațiile liniare ale lui *A*, *B*, *C*:

$$\begin{aligned} A' &= t_{11}A + t_{21}B + t_{31}C \\ B' &= t_{12}A + t_{22}B + t_{32}C \\ C' &= t_{13}A + t_{23}B + t_{33}C \end{aligned} \qquad (4.7)$$

Transformarea aceasta se poate exprima cu matricea coeficienților t_{ij}.

De la baza A', B', C' se poate trece la baza de origine cu o transformare inversă celei de mai sus.

$$\begin{aligned} A &= t_{11}^{-1}A' + t_{21}^{-1}B' + t_{31}^{-1}C' \\ B &= t_{12}^{-1}A' + t_{22}^{-1}B' + t_{32}^{-1}C' \\ C &= t_{13}^{-1}A' + t_{23}^{-1}B' + t_{33}^{-1}C' \end{aligned} \qquad (4.8)$$

Matricea $|t_{ij}^{-1}|$ a transformării inverse este inversa matricii $|t_{ij}|$ a transformării.

Matricile operațiilor de simetrie se modifică ca urmare a transformărilor de tip (4.7) sau (4.8).

Aplicînd operatorul de simetrie S unei funcții ψ_i' care face parte din baza $(A'\ B'\ C')$ se obține:

$$\begin{aligned} S\psi'i &= S\sum_j t_{ji}\psi_j = \sum_j t_{ji} S\psi_j = \sum_j t_{ji}\sum_k s_{kj}\psi_k = \\ &= \sum_k \sum_j s_{kj} t_{ji}\psi_k = \sum_k \sum_j s_{kj} t_{ji} \sum_l t_{lk}^{-1}\psi_l' = \\ &= \sum_l \left(\sum_k \sum_j t_{lk}^{-1} s_{kj} t_{ji}\right)\psi_l' = \sum_l s_{li}'\psi_l'. \end{aligned} \qquad (4.9)$$

Această relație arată că elementele de matrice s_{li}' ale matricii de transformare ale funcțiunilor ψ' sînt legate cu elementele de matrice ale transformării funcțiilor ψ prin relația:

$$s_{li}' = \sum_k \sum_j t_{lk}^{-1} s_{kj} t_{ji}. \qquad (4.10)$$

Ținînd seama de definiția produsului matricilor rezultă:

$$|s'| = |t^{-1}|\ |s|\ |t|. \qquad (4.11)$$

Această relație se mai poate scrie pentru matricile corespunzătoare unei operații de simetrie *s*:

$$\Gamma_{(s')} = |t^{-1}|\ |\Gamma_{(s)}|\ |t|. \qquad (4.12)$$

O transformare de tipul (4.11) sau (4.12) se numește transformare de afinitate. Matricile de transformare relative la operații de simetrie din aceeași clasă (conjugate) sînt legate între ele prin transformări de afinitate. Prin transformări de afinitate matricile se factorizează, adică se transformă în matrici mai mici, simetrice față de diagonala principală și cu un număr de elemente nediagonale egale cu zero. Operația poartă numele de reducerea matricilor de transformare. Printr-o transformare de afinitate elementele bazei se transformă în sub-baze reduse ai căror membri se transformă numai în ei înșiși. În acest mod reprezentările unui grup se exprimă mai simplu. Prin factorizare reprezentările reductibile se exprimă cu ajutorul unor reprezentări mai simple (cu unul, doi sau trei elemente) numite reprezentări ireductibile care se transformă numai în ele înșile.

Teoreme asupra reprezentărilor. Reprezentările ireductibile se bucură de o serie de proprietăți.

1) Orice matrice H autoadjunctă se poate transforma într-o matrice diagonală prin transformări de afinitate cu o matrice unitară*.

$$U^{-1}HU=D. \tag{4.13}$$

2) Matricile de transformare ale unei reprezentări se pot transforma în matrici unitare printr-o transformare de afinitate:

$$\Gamma(R)'=T^{-1}\Gamma(R)T. \tag{4.14}$$

3) Numai matricile multipli ai matricii unitare sînt comutabile cu toate matricile unei reprezentări ireductibile i:

$$\Gamma_i(S)M=M\Gamma_i(S). \tag{4.15}$$

4) Dacă $\Gamma_r(S)$ și $\Gamma_s(S)$ sînt două reprezentări ireductibile diferite și neechivalente, ale unui grup de simetrie, numai matricea zero satisface relația de comutabilitate:

$$M\Gamma_r(S)=\Gamma_s(S)M. \tag{4.16}$$

5) Dacă $\Gamma_r(S)$ și $\Gamma_s(S)$ sînt două reprezentări ireductibile neechivalente ale aceluiași grup, este valabilă relația:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\Gamma_r(S)^*_{jl}=0, \tag{4.17}$$

pentru toate valorile indicilor i, k, j, l.

* E. Vigner. *Gruppentheorie*. Braunschweig 1931.

Să construim matricea M cu o matrice arbitrară X:

$$M=\sum_s \Gamma_s(S)X\Gamma_s(S)^{-1}. \tag{4.18}$$

Dacă R este o operație de simetrie din grupul celor S:

$$\Gamma(RS)^{-1}\Gamma_r(R)=\Gamma_r(S)^{-1}\Gamma_r(R)^{-1}\Gamma_r(R)=\Gamma_r(S)^{-1} \tag{4.19}$$

Multiplicînd pe (4.18) la stînga cu $\Gamma_s(R)$ și substituind în $\Gamma_r(S)^{-1}$ expresia (4.19) se obține:

$$\Gamma_s(R)M=\sum_s \Gamma_s(R)\Gamma_s(S)X\Gamma_r(RS)^{-1}\Gamma_r(R)=$$

$$=\sum_r \Gamma_s(RS)X\Gamma_r(RS)^{-1}\Gamma_r(R). \tag{4.20}$$

Dacă R este o operație de simetrie a grupului, suma (RS) extinsă la toate operațiile R cuprinde toate operațiile de simetrie ale grupului deci se poate scrie:

$$\sum_r \Gamma_s(RS)X\Gamma_r(RS)^{-1}=\sum_s \Gamma_s(S)X\Gamma_r(S)^{-1}=M \tag{4.21}$$

și (4.20) devine:

$$\Gamma_s(S)M=M\Gamma_r(R). \tag{4.22}$$

Deoarece conform teoremei *4*, M trebuie să fie matricea zero, elementele sale sînt:

$$M_{ij}=\sum_s\sum_r\sum_b \Gamma_s(S)_{ia}X_{ab}\Gamma_r(S)^{-1}_{bj}=0. \tag{4.23}$$

Deoarece X este o matrice oarecare, admitem că elementele $X_{kl}=1$ și toate celelalte sînt zero, deci (4.23) devine:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\cdot\Gamma_r(S)^{-1}_{lj}=0. \tag{4.24}$$

Însă $\Gamma_r(S)^{-1}_{lj}=\Gamma_r(S)^*_{jl}$, deoarece $\Gamma(S)$ sînt unitare se obține:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\Gamma_r(S)^*_{jl}=0. \tag{4.25}$$

6) Dacă Γ_s este o reprezentare ireductibilă a unui anumit grup între elementele matricei de transformare $\Gamma_s(S)$ este valabilă relația pentru toate valorile i, k, l, j:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\Gamma_s(S)^*_{jl}=\frac{h}{l_s}\delta_{kl}\,\delta_{ij}, \tag{4.26}$$

unde h este numărul operațiilor de simetrie al grupului și l_s dimensiunea reprezentării.

Construind matricea M:

$$M=\sum_s \Gamma_s(S)\, X \Gamma_s(S)^{-1} \tag{4.27}$$

și procedînd ca la punctul anterior, (scriind s în locul celor doi indici r și s) se poate demonstra că:

$$\Gamma_s(R)M=M\Gamma_s(R). \tag{4.28}$$

Conform teoremei *3*, M trebuie să fie un multiplu al matricii unitare, egală de c ori cu aceasta, deci pentru elementele de matrice se obține:

$$M_{ij}=\sum_s\sum_a\sum_b \Gamma_s(S)_{ia}\, X_{ab} \Gamma_s(S)^{-1}_{bj}=c\delta_{ij}. \tag{4.29}$$

Punînd $X_{kl}=1$ și toate celelalte egale cu zero, (4.29) devine:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\, \Gamma_s(S)^{-1}_{lj}=c_{kl}\,\delta_{ij}. \tag{4.30}$$

Calculînd pe (4.30) pentru toate elementele diagonale ale matricii M și însumînd se obține:

$$\sum_i\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\,\Gamma_s(S)^{-1}_{li}=\sum_i c_{kl}\,\delta_{ii}=c_{kl}\,l_s. \tag{4.31}$$

Ținînd seama de definiția identității și a matricii sale de transformare avem:

$$\sum_i \Gamma_s(S)_{ik}\, \Gamma_s(S)^{-1}_{lj}=\Gamma_s(E)_{lk}=\delta_{lk}. \tag{4.32}$$

Dar (4.31) nu este decît (4.32) însumată asupra tuturor operațiilor de simetrie ale grupului. Numărul acestor elemente se cheamă h. Din (4.31) și (4.32) se obține:

$$\sum_i\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\, \Gamma_s(S)^{-1}_{li}=\sum_h \delta_{kl}=h\delta_{kl}. \tag{4.33}$$

Confruntînd (4.31) cu (4.33) se vede că $h\delta_{kl}=l_s c_{kl}$, deci:

$$c_{kl}=\frac{h}{l_S}\,\delta_{kl} \tag{4.34}$$

și substituind în (4.30) valoarea lui c_{kl} și amintindu-ne că $\Gamma_r(S)^{-1}_{lj}=\Gamma_s(S)^{*}_{jl}$, $\Gamma(S)$ fiind unitară se ajunge la relația (4.26). Relațiile (4.25) și (4.26) se pot uni sub numele de *relațiile de ortogonalitate* ale reprezentărilor ireductibile:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ik}\sqrt{\frac{l_s}{h}}\cdot\Gamma_r(S)^{*}_{jl}\sqrt{\frac{l_r}{h}}=\delta_{rs}\,\delta_{kl}\,\delta_{ij}. \tag{4.35}$$

7) Între dimensiunile l_1, l_2, l_3 ... ale reprezentărilor ireductibile ale unui grup și h, ordinul grupului, există relația:

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2+\cdots=\sum_i l_i^2=h. \tag{4.36}$$

8) Se numește caracter $\chi_t(S)$ al operației de simetrie S în reprezentarea t (reductibilă sau ireductibilă) a unui grup, suma elementelor diagonale a matricii corespunzătoare de transformare $\Gamma_t(S)$:

$$\chi_t(S)=\sum_i^{l_t} \Gamma_t(S)_{ii}. \tag{4.37}$$

Suma pătratelor caracterelor tuturor operațiilor de simetrie în orice reprezentare ireductibilă a grupului este egală cu ordinul grupului:

$$\sum_s \chi_s^2(S)=h. \tag{4.38}$$

Se aplică relația de ortogonalitate (4.26) numai la elementele diagonale ale matricilor de transformare $\Gamma_s(S)$ și $\Gamma_r(S)$ astfel ca să avem $i=k$ și $j=l$:

$$\sum_s \Gamma_s(S)_{ii}\,\Gamma_r(S)^{*}_{jj}=\frac{h}{l_s}\,\delta_{rs}\,\delta_{ij}, \tag{4.39}$$

unde l_s este minorul dintre l_r și l_s. Calculînd pe (4.39) pentru toate valorile lui i de la 1 la l_s și pentru toate valorile lui j de la 1 la l_r și însumînd (sumele celor l_s termeni $\Gamma_s(S)_{ii}$ și l_r termeni $\Gamma_r(S)_{jj}$ sînt egale cu caracterele $\chi_s(S)$ și $\chi_r(S)$) se obține:

$$\sum_s \chi_s(S)\,\chi_r(S)^{*}=h\delta_{rs}\,l_s^{-1}\sum_l^{l_s}{}_i\sum_l^{l_r}{}_j\,\delta_{ij}=\frac{h\delta_{rs}}{l_s}\sum_l^{l_s}{}_i(l)=h\delta_{rs} \tag{4.40}$$

Relația (4.38) este cazul particular al relației (4.40) pentru $r=s$.

9) Reducerea reprezentărilor. Caracterele sînt invariante la toate transformările de afinitate, pentru orice operație de simetrie. Vom avea:

$$\chi(S)=\sum_r a_r\,\chi_r(S), \tag{4.41}$$

unde χ (fără indice) este caracterul reprezentării de redus și χ_r caracterul reprezentării r ireductibile al grupului și a_r numărul

care arată de cîte ori Γ_r apare printre produsele de reducere al reprezentării reductibile.

Multiplicînd pe 4.41 cu $\chi_s^*(S)$, însumînd asupra tuturor elementelor de simetrie S și confruntînd cu 4.40 se obține:

$$\sum_s \chi(S)\,\chi_s^*(S)=\sum_s\sum_r a_r\,\chi_r(S)\,\chi_s^*(S)=\sum_r a_r\sum_s \chi_r(S)\cdot\chi_s^*(S)=$$
$$=\sum_r a_r\,h\delta_{rs}=a_s h, \qquad (4.42)$$

sau:

$$a_s=\frac{1}{h}\sum_s \chi(S)\,\chi_s^*(S). \qquad (4.43)$$

Caracterele și reprezentările ireductibile. Pentru grupul D_{3h} se pot găsi reprezentările și caracterele ireductibile în modul următor.

Deoarece caracterele în aceeași reprezentare sînt egale pentru toate operațiile din aceeași clasă în (4.38) se poate însuma asupra claselor ca și asupra elementelor de simetrie. Notînd cu g_x numărul de elemente de simetrie cuprinse în clasa X se obține:

$$\sum_1^k{}_x\, g_x\,\chi_s^{2*}(S_x)=h, \qquad (4.44)$$

unde x se extinde la toate clasele. Deci ca o consecință a relației (4.40) numărul k al claselor grupului este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile.

Cele de mai sus arată că pentru D_{3h} există șase reprezentări ireductibile. Conform teoremei 7, dimensiunile reprezentărilor ireductibile la pătrat trebuie să fie egale cu ordinul grupului:

$$1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2+2^2=12$$

Caracterul identității este egal cu dimensiunea reprezentării ireductibile. Pentru orice reprezentare suma pătratelor caracterelor trebuie să fie 12. Dacă dimensiunea unei reprezentări ireductibile este 1 caracterele altor operații nu pot fi superioare celor ale identității, adică nu pot fi mai mari decît 1 și pentru a avea 12 ca sumă a 12 pătrate de numere întregi, toate mai mici sau egale cu 1, aceste numere trebuie să fie sau $+1$ sau -1. Caracterele operației σ_h trebuie să fie egale sau opuse cu cele ale identității. După teorema 5 caracterele reprezentărilor ireductibile trebuie să fie ortogonale între ele.

Pentru primele patru reprezentări nedegenerate (cu caracter al identității 1) din relația de ortogonalitate rezultă că se poate lua pentru prima reprezentare caracterul 1 pentru toate operațiile de simetrie și pentru celelalte trei de șase ori $+1$ și de șase ori -1.

Pentru ultimile două reprezentări dublu degenerate (bidimensionale, cu caracterul identității 2), cifra 12 se poate realiza astfel:

$$4+4+1+1+1+1+(6.0)=12.$$

Prin urmare din cele 10 operații de simetrie (exceptînd pe E și σ_h), patru trebuie să aibă caracterul ±1, șase trebuie să aibă caracterul zero.

După aceste considerații rezultă tabelul 16 de caractere și reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h}.

Tabelul 16

Caracterele și reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

Pentru un compus plan reprezentat prin figura 16, tabelul 17 al caracterelor reductibile se obține prin însumarea diagonalei principale a matricilor de transformare. Utilizînd formula (4.43) de

Tabelul 17

Caracterele reprezentărilor reductibile ale Γ fig. 16

S	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
χ	3	0	1	3	0	1

reducere a caracterelor reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile se obțin:

$$n_{A_1'} = \frac{1}{12}(3.1+2.0.1+3.1.1+3.1+2.0.1+3.1.1)=1,$$

$$n_{A_1''} = \frac{1}{12}(3.1+2.0.1+3.1.1+3(-1)+2.0.(-1)+3.1.(-1)=0,$$

$$n_{A_2'} = \frac{1}{12}(3.1+2.0.1+3.1.(-1)+3.1+2.0.1+3.1.(-1)=0,$$

$$n_{A_2''} = \frac{1}{12}(3.1+2.0.1+3.1.(-1)+3.(-1)+2.0.(-1)+3.1.1)=0,$$

$$n_{E'} = \frac{1}{12}(3.2+2.0(-1)+3.1.0+3.2+2.0\,(-1)+3.1.0)=1,$$

$$n_{E''} = \frac{1}{12}(3.2+2.0(-1)+3.1.0+3.(-2)+2.0.1+3.1.0)=0.$$

D e c i :

$$\Gamma = A_1'+E' \quad (D_{3h}). \tag{4.45}$$

Diagonalizarea matricilor de transformare ale operațiilor de simetrie pentru molecula XABC. În primul rînd este necesar să găsim o combinație liniară a bazei A, B, C care să dea noua bază A', B', C'. Reducerea reprezentărilor reductibile ale figurii 16 după reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h} ne arată că una dintre combinațiile liniare ale bazei noi trebuie să se transforme în ea însăși (A_1').

Din matricile de transformare de la pagina 101—2 se observă că A, de exemplu, se transformă o dată în A, o dată în B și o dată în C sub diferite operații de simetrie. Deci o combinație liniară care să se transforme numai în ea însăși trebuie să conțină în egală măsură toate cele trei funcții proprii A, B, C. Aceasta va fi:

$$A' = \sqrt{\frac{1}{3}}(A+B+C), \tag{4.46}$$

unde $\sqrt{\frac{1}{3}}$ este un coeficient de normare. Pentru celelalte două se poate scrie în general:

$$B' = a_2A+b_2B+c_2C, \tag{4.47}$$

$$C' = a_3A+b_3B+c_3C. \tag{4.48}$$

Condițiile de ortogonalitate ale celor trei combinații liniare sînt:

$$\sqrt{\frac{1}{3}}(a_2+b_2+c_2)=0,$$

$$\sqrt{\frac{1}{3}}(a_3+b_3+c_3)=0,$$

$$a_2a_3+b_2b_3+c_2c_3=0.$$

Condițiile de normare a ultimelor două combinații liniare sînt:

$$a_2^2+b_2^2+c_2^2=1,$$

$$a_3^2+b_3^2+c_3^2=1.$$

Sistemul de cinci ecuații cu șase necunoscute se rezolvă dacă se admite $b_3=\frac{1}{2}$. În acest caz $a_2=\sqrt{\frac{2}{3}}$, $b_2=-\sqrt{\frac{1}{6}}$, $c_2=-\sqrt{\frac{1}{6}}$, $a_3=0$ și $c_3=-\sqrt{\frac{1}{2}}$. Cele două combinații liniare devin:

$$B' = \sqrt{\frac{1}{6}}(2A-B-C), \tag{4.49}$$

$$C' = \sqrt{\frac{1}{2}}(B-C). \tag{4.50}$$

Din cele trei combinații liniare se poate scrie matricea $|t|$ care este:

$$|t| = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix}.$$

Inversa acestei matrici $|t^{-1}|$ se poate scrie:

$$|t^{-1}| = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & +\sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix}.$$

Faptul că o transformare de afinitate reduce efectiv matricile de transformare şi că în noua bază prima combinaţie liniară se transformă sub operaţiile de simetrie numai în ea însăşi ca şi A_1' şi celelalte două combinaţii liniare se transformă numai în ele însele ca şi reprezentarea E' se poate verifica prin relaţiile:

$$|t^{-1}||C_3||t| = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} =$$

$$= \left|\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array}\right| = |C_3'|.$$

Dacă dorim să ne întoarcem de la baza (A', B', C') la baza A, B, C, coeficienţii acestei transformări inverse sînt elementele matricii $|t^{-1}|$. Astfel de exemplu:

$$A = \sqrt{\frac{1}{3}} A' + \sqrt{\frac{2}{3}} B'. \qquad (4.51)$$

Menţionăm că pentru a descrie rotaţia unui punct dintr-un plan x, y cu un unghi α în jurul axei normale există relaţia de mai jos între coordonatele x, y şi cele obţinute după rotaţie x' şi y':

$$x' = x \cos \alpha - y \sin \alpha \qquad (4.52)$$

$$y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha \qquad (4.53)$$

Dacă este vorba de o rotaţie de 120° adică C_3, expresiile de mai sus se pot scrie sub forma unei matrici:

C_3	x'	y'
x	$-1/2$	$-\sqrt{3/2}$
y	$\sqrt{3/2}$	$-1/2$

Aceste elemente de matrice se observă şi în matricea diagonalizată (C_3') de mai sus.

4.2. TEORIA HIBRIDIZĂRII

Legătura covalentă este dirijată în spaţiu. Aceasta se formează prin suprapunerea norilor electronici. Cu cît suprapunerea norilor electronici este mai puternică cu atît legătura este mai puternică.

Dacă se cercetează distribuţia densităţii electronice în spaţiu se constată domenii în care această distribuţie este maximă. Este de aşteptat ca pe această direcţie să se formeze legătura chimică.

Formarea şi stereochimia moleculei de apă (v. cap. 2) se poate explica ţinînd seama de distribuţia unghiulară a orbitalelor p. Încercînd să se explice pe aceeaşi bază stereochimia moleculei BCl_3 se constată următoarele. Borul are configuraţia electronică $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)$. Dacă dubletul $(2s)^2$ ar fi inert, borul ar trebui să funcţioneze în mod normal monovalent. Deoarece acest lucru nu se întîmplă, cei doi electroni s se desperechează în procesul formării triclorurii de bor creindu-se starea $(1s)^2(2s)$ $(2p_x)$ $(2p_y)$ care indică posibilitatea ca borul să funcţioneze trivalent. Avînd în vedere distribuţia în spaţiu a densităţii electronilor din stratul de valenţă ar trebui ca BCl_3 să posede stereochimia schiţată în figura 18 *a*.

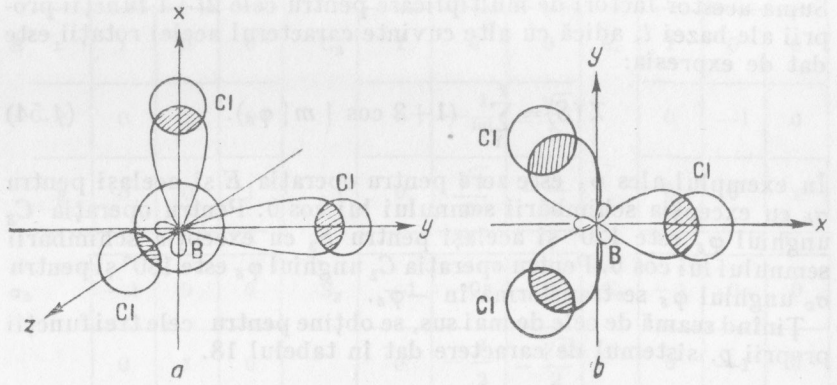


Fig. 18 Stereochimia moleculei BCl_3.
a - după teoria dirijării valenţelor şi *b* - după teoria hibridizării.

Două legături B—Cl ar trebui să facă între ele un unghi de 90° pe cînd celelalte două, unghiuri egale şi diferite de 90°. Se constată că triclorura de bor are o structură plană cu unghiuri de 120° între diferitele legături (fig. 18 *b*). Aceasta înseamnează că legăturile nu se fac prin intermediul unor orbitale pure ci prin intermediul unor orbitale hibride.

Hibridizarea trigonală sp^2. Se pune problema de a forma trei legături într-un plan, care să formeze între ele unghiuri de 120°. Pentru aceasta sînt necesare trei funcţii proprii care să inducă o reprezentare a grupului D_{3h} egală cu cea indusă de cele trei elemente ale bazei reprezentată prin figura 16. Cu alte cuvinte cele trei funcţii proprii vor trebui să se transforme ca şi reprezentările ireductibile A_1' şi E' sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{3h}.

Funcţiile proprii reale ψ_{nl} ale atomului central constituie o bază redusă. În consecinţă ele se transformă sub acţiunea operaţiilor de simetrie ca şi reprezentările ireductibile ale grupului examinat.

Caracterele reprezentărilor induse de o serie de funcţii proprii ψ_{nl} (există $2l+1$ funcţii proprii) se pot calcula cu o formulă după care toate operaţiile de simetrie se reduc la rotaţii în jurul unei axe polare, astfel încît unica coordonată care variază este unghiul φ. Procedeul se justifică prin invarianţa caracterului în raport cu sistemul de axe de coordonate ales. Deci proprietăţile direcţionale ale unei funcţii proprii ψ_{nlm} depind de termenul $e^{im\varphi}$. Efectul unei rotaţii cu un unghi φ_r constă în a multiplica pe ψ_{nlm} cu $e^{im\varphi_r}$. Suma acestor factori de multiplicare pentru cele $2l+1$ funcţii proprii ale bazei l, adică cu alte cuvinte caracterul acelei rotaţii este dat de expresia:

$$\chi(S)=\sum_{1}^{l}{}_{m}\ (1+2\cos|m|\varphi_s). \qquad (4.54)$$

În exemplul ales φ_s este zero pentru operaţia E şi acelaşi pentru σ_h cu excepţia schimbării semnului lui cos θ. Pentru operaţia C_3 unghiul φ_s este 120° şi acelaşi pentru S_3 cu excepţia schimbării semnului lui cos θ. Pentru operaţia C_2 unghiul φ_s este 180° şi pentru σ_v unghiul φ_s se transformă în $-\varphi_s$.

Ţinînd seamă de cele de mai sus, se obţine pentru cele trei funcţii proprii p, sistemul de caractere dat în tabelul 18.

Tabelul 18

Sistemul de caractere al funcţiilor proprii p

Caractere \ Operaţii	E	C_3	S_3	σ_v	C_2	σ_h
χ	3	0	—2	1	—1	1

Reducînd acest sistem de caractere cu formula (4.43) se obţine:

$$\Gamma_p=A_1'+E'. \qquad (4.55)$$

Această problemă se poate analiza şi pe o altă cale. Se admite că atomul central posedă orbitale atomice s şi p pentru a forma cele trei legături.

O orbitală s este funcţie numai de r. În consecinţă sub acţiunea tuturor operaţiilor de simetrie se transformă în ea însăşi, deci posedă caracterul 1 pentru toate operaţiile S. Aceasta înseamnă că o funcţie proprie s aparţine reprezentării ireductibile A_1'.

Funcţiile proprii p au expresiile $p_x=f(r)\cdot x$, $p_y=f(r)\cdot y$, $p_z=f(r)\cdot z$. Pentru a cerceta cum se transformă aceste funcţii sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{3h} este suficient să analizăm cum se transformă axele x, y, z sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{3h}.

Matricile de transformare corespunzătoare acestor operaţii de simetrie sînt:

E	Ez	Ex	Ey
z	1	0	0
x	0	1	0
y	0	0	1

C_3			
	1	0	0
	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$

σ_v			
	1	0	0
	0	—1	0
	0	0	1

σ_h			
	—1	0	0
	0	1	0
	0	0	1

S_3			
	—1	0	0
	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$

C_2			
	—1	0	0
	0	—1	0
	0	0	1

Se observă din matricile de transformare că funcţia proprie p_z se transformă numai în ea însăşi în timp ce funcţiile proprii p_x şi p_y se transformă numai în ele însăşi. În consecinţă sistemul de caractere se grupează în două clase corespunzătoare fiecare unei

reprezentări ireductibile conform tabelului 19. Se observă din tabelul 19 că se reeditează rezultatele corespunzătoare relației (4.55).

Confruntînd datele din acest tabel cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului D_{3h} se observă că o funcție proprie atomică s se transformă ca și reprezentarea ireductibilă A_1' a grupului

Tabelul 19

Sistemul de caractere al funcțiilor proprii P

Caractere \ Operații	E	$2C_3$	σ_v	σ_h	$2S_3$	$3C_2$	Funcție proprie
χ	1	1	1	—1	—1	—1	z
χ	2	—1	0	2	—1	0	x, y

D_{3h}; o funcție proprie atomică p_z se transformă ca și reprezentarea ireductibilă A_1'' a grupului D_{3h} iar funcțiile proprii p_x și p_y se transformă ca reprezentarea ireductibilă E'.

Un sistem de trei legături plane care să formeze între ele un unghiu de 120°, ca în figura 16 se va putea forma, utilizînd funcțiile proprii s, p_x și p_y care sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} se transformă ca și reprezentările ireductibile A_1' și E'.

Cele trei funcții proprii formează o bază redusă. Ele corespund bazei A', B', C' definită anterior. Spre a obține funcții proprii dirijate spre punctele A, B, C din figura 16 este necesar să se aplice acestor funcții proprii s, p_x și p_y relațiile care permit să se obțină baza A, B, C pornind de la baza A', B', C'.

Aceasta se obține folosind matricea de transformare t^{-1}. În acest mod se obțin următoarele funcții proprii hibride de legătură:

$$\psi_{A_1'} = \sqrt{\frac{1}{3}}\,s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,p_x, \tag{4.56}$$

$$\psi_{E_1'} = \sqrt{\frac{1}{3}}\,s - \sqrt{\frac{1}{6}}\,p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_y, \tag{4.57}$$

$$\psi_{E_2'} = \sqrt{\frac{1}{3}}\,s - \sqrt{\frac{1}{6}}\,p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_y. \tag{4.58}$$

În consecință se pot forma trei legături σ coplanare care să facă între ele unghiuri de 120° folosind ca orbitale de legătură o orbitală s și două orbitale p (mai precis p_x și p_y). Cele trei legături

hibride sînt echivalente. Fiecare are o treime caracter de legătură s și două treimi caracter de legătură p. Aceste funcții hibride formează așa numita hibridizare trigonală plană notată sp^2.

Un exemplu de hibridizare plană trigonală se întîlnește în etilenă (v. fig. 19)

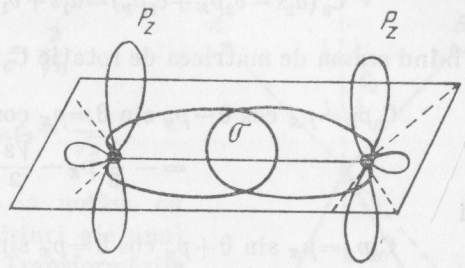


Fig. 19 Hibridizarea sp^2 în etilenă.

Orbitalele p_z ale atomilor de carbon, perpendiculare pe planul în care se găsesc atomii moleculei interacționează între ele formînd o legătură π.

Aplicații. O metodă generală pentru găsirea combinațiilor liniare de orbitale atomice care dau orbitalele hibride constă în a le scrie pe acestea în formă generală:

$$\psi_i = a_i\varphi_1 + b_i\varphi_2 + c_i\varphi_3 + \cdots \tag{4.59}$$

Coeficienții funcțiilor hibride ψ_i trebuie aleși de așa natură ca prin acțiunea operațiilor de simetrie asupra acestora ele să se transforme în alte orbitale hibride echivalente. Funcțiile ψ_i trebuie să fie normate și ortogonale.

Să construim pentru exemplificare trei orbitale hibride trigonale în planul xy. Simetria orbitalelor corespunde grupului D_{3h} care conține operațiile: E, C_3, C_3^2, $3\sigma_v$ și $3C_2$. Să orientăm prima orbitală în direcția x:

$$\psi_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y. \tag{4.60}$$

Rezultă imediat că $c_1 = 0$ deoarece orbitala p_y are o amplitudine nulă pe direcția x. Celelalte două orbitale vor fi în al doilea și al treilea cadran și p_x și p_y ca și s vor contribui la formarea lor. Acestea se pot scrie astfel:

$$\psi_2 = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y \quad \text{și} \tag{4.61}$$

$$\psi_3 = a_3 s - b_3 p_x - c_3 p_y. \tag{4.62}$$

Semnele ţin seamă că lobii funcţiilor p_x şi p_y sînt negative în cadranele respective. Printr-o rotaţie $\frac{2\pi}{3}$ orbitala hibridă ψ_2 trebuie să se transforme în ψ_1:

$$C_3(a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y) = a_1 s + b_1 p_x + 0 p_y.$$

Ţinînd seama de matricea de rotaţie C_3 se poate scrie:

$$C_3 p_x = p_x \cos\theta - p_y \sin\theta = p_x \cos 120° - p_y \sin 120° =$$
$$= -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y$$

şi

$$C_3 p_y = p_x \sin\theta + p_y \cos\theta = p_x \sin 120° + p_y \cos 120° =$$
$$= \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y.$$

Substituind în ecuaţia de mai sus se obţine:

$$a_2 s + \left(\frac{1}{2} b_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} c_2\right) p_x + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} b_2 - \frac{1}{2} c_2\right) p_y = a_1 s + b_1 p_x + 0 p_y.$$

Pentru ca această relaţie să fie verificată trebuie ca fiecare orbitală atomică din cei doi membri să aibă aceiaşi coeficienţi. Deci:

$$a_1 = a_2,\ c_2 = \sqrt{3}\, b_2 \quad \text{şi} \quad b_1 = 2 b_2.$$

În continuare se poate face o rotaţie asupra lui ψ_3 care să se transforme în ψ_1 sau o reflexie a lui ψ_3 în raport cu planul xz care transformă pe ψ_3 în ψ_2. Prin această operaţie se pot obţine relaţii între coeficienţii a_3, b_3, c_3 şi coeficienţii a_2, b_2 şi c_2.
În acest ultim caz se poate scrie:

$$\sigma_{xz}(a_3 s - b_3 p_x - c_3 p_y) = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y.$$

Operînd în primul membru se obţine:

$$a_3 s - b_3 p_x + c_3 p_y = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y.$$

De unde rezultă următoarele relaţii între coeficienţi:

$$a_2 = a_3, \quad b_2 = b_3 \quad \text{şi} \quad c_2 = c_3.$$

Ţinînd seama de relaţiile de normare şi ortogonalitate se poate scrie:

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$$

şi

$$a_2 a_3 + b_2 b_3 - c_2 c_3 = 0.$$

Cele opt relaţii se pot rezolva uşor pentru a furniza coeficienţii orbitalelor hibride date mai sus:

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}},\ b_1 = \frac{2}{\sqrt{6}},$$

$$b_2 = b_3 = \frac{1}{\sqrt{6}},\quad c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Hibridizarea tetraedrică. Să notăm cu A, B, C, D cele patru vîrfuri ale unui tetraedru ca în figura 20. Transformările de simetrie ale acestei baze se observă din matricile următoare, corespunzătoare operaţiilor de simetrie ale grupului tetraedric T_d.

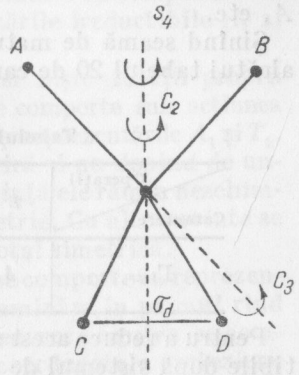


Fig. 20 Elemente de simetrie ale unui tetraedru.

E	EA	EB	EC	ED
A	1	0	0	0
B	0	1	0	0
C	0	0	1	0
D	0	0	0	1

C_3				
	1	0	0	0
	0	0	0	1
	0	1	0	0
	0	0	1	0

C_2				
	0	1	0	0
	1	0	0	0
	0	0	0	1
	0	0	1	0

σ_d				
	1	0	0	0
	0	1	0	0
	0	0	0	1
	0	0	1	0

S_4			
0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
1	0	0	0

Matricile de transformare se înțeleg în modul următor. De exemplu: $C_2A=B$. Aceasta înseamnă că vîrfurile A și B sînt legate printr-o muchie prin care trece axa de rotație C_2. Faptul că $\sigma_d A=A$ și $\sigma_d B=B$ înseamnă că cele două vîrfuri A și B sînt cuprinse în planul σ_d. Faptul că $C_3A=A$ înseamnă că axa C_3 se găsește în direcția lui A, etc.

Ținînd seamă de matricile de transformare de mai sus se poate alcătui tabelul 20 de caractere.

Tabelul 20

Tabelul de caractere al figurii 20

Caractere \ Operații	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_{tetr.}$	4	1	0	2	0

Pentru a reduce acest sistem de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului tetraedric avem nevoie în primul rînd de tabelul 21.

Tabelul 21

Tabelul de caractere al grupului tetraedric

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		
A_2	1	1	1	−1	−1		$x^2+y^2+z^2$
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, Rz)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Utilizînd formula de reducere (4.43) se obține relația:

$$\Gamma_{tetr.}=A_1+T_2\,(T_d). \tag{4.63}$$

Combinațiile liniare care se transformă după reprezentările ireductibile se formează pornind de la baza (A, B, C, D) după relațiile:

$$s=\frac{1}{2}(A+B+C+D), \tag{4.64}$$

$$t_{2a}=\frac{1}{2}(A+B-C-D), \tag{4.65}$$

$$t_{2b}=\frac{1}{2}(A-B+C-D), \tag{4.66}$$

$$t_{2c}=\frac{1}{2}(A-B-C+D). \tag{4.67}$$

Este ușor de verificat că aceste combinații liniare se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentările ireductibile A_1 și T_2 ale grupului tetraedric.

Problema care se pune este aceea de a găsi niște funcții proprii atomice sau combinații liniare ale lor care să se comporte sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului tetraedric ca și reprezentările A_1 și T_2.

Toate funcțiile proprii s au o simetrie sferică și nu depind de unghiurile unui sistem de coordonate. În consecință ele rămîn neschimbate sub acțiunea tuturor operațiilor de simetrie. Cu alte cuvinte se comportăca reprezentarea ireductibilă A_1, total simetrică.

Să căutăm o bază de funcții proprii care să se comporte ca reprezentarea ireductibilă T_2. Pentru aceasta să examinăm în primul rînd comportarea funcțiilor proprii atomice p. Deoarece acestea se comportă așa cum am observat anterior ca și coordonatele carteziene x, y, z sub acțiunea operațiilor de simetrie, să scriem matricile de transformare ale coordonatelor carteziene sub acțiunea operațiilor de simetrie a grupului tetraedric.

E

	Ex	Ey	Ez
x	1	0	0
y	0	1	0
z	0	0	1

C_3

0	0	1
1	0	0
0	1	0

C_2

−1	0	0
0	−1	0
0	0	1

σ_d

−1	0	0
0	1	0
0	0	1

S_4

0	−1	0
1	0	0
0	0	−1

Din matricile de transformare rezultă sistemul de caractere. Comparînd acest sistem de caractere (Tabelul 22) cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului tetraedric se observă că $\Gamma(p)$ se identifică cu caracterele reprezentării T_2 a grupului T_d.

Tabelul 22

Sistemul de caractere al grupului de funcții p sub acționarea operațiilor T_d

Operații	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γp	3	0	−1	1	−1

Urmează că funcțiile-proprii s, p_x p_y și p_z for-

mează o bază redusă care se transformă ca și combinațiile liniare s, t_{2a}, t_{2b}, t_{2c} . Pentru obținerea funcțiilor proprii hibride dirijate către vîrfurile tetraedrului ca în reprezentarea reductibilă (A, B, C, D) este necesar să aplicăm transformarea inversă relațiilor (4.64—4.67). În acest mod se obțin relațiile:

$$t_{1,A}=\frac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z), \tag{4.68}$$

$$t_{2,B}=\frac{1}{2}(s+p_x-p_y-p_z), \tag{4.69}$$

$$t_{3,C}=\frac{1}{2}(s-p_x+p_y-p_z), \tag{4.70}$$

$$t_{4,D}=\frac{1}{2}(s-p_x-p_y+p_z). \tag{4.71}$$

În consecință dintr-o funcție proprie s și trei funcții proprii p (p_x, p_y, p_z) se pot obține patru combinații liniare (funcții proprii hibride) dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat. Această hibridizare se numește hibridizarea tetraedrică și se notează sp^3. Normînd relațiile (4.68—4.71) se observă că fiecare funcție proprie hibridă are o pătrime caracter s și trei pătrimi caracter p. Densitatea electronică maximă a celor patru funcții proprii hibride face unghiuri de 109°28′ între ele. Toate cele patru funcții hibride sînt echivalente între ele din punct de vedere energetic, adică legăturile σ respective au aceeași tărie.

Un exemplu de compus a cărui structură se explică pe baza unei hibridizări tetraedrice, este metanul.

Aplicații. Un procedeu general pentru găsirea coeficienților orbitalelor hibride formate din orbitalele $2s$, $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ sau mai simplu s, x, y, z se poate dezvolta în modul următor:
Se scriu cele patru orbitale hibride:

$$t_1=a_1s+b_1x+c_1y+d_1z, \tag{4.72}$$

$$t_2=a_2s+b_2x+c_2y+d_2z, \tag{4.73}$$

$$t_3=a_3s+b_3x+c_3y+d_3z, \tag{4.74}$$

$$t_4=a_4s+b_4x+c_4y+d_4z. \tag{4.75}$$

Condițiile de normare și ortogonalitate sînt:

$$a_i^2+b_i^2+c_i^2+d_i^2=1, \qquad i=1,\ 2,\ 3,\ 4,$$

$$a_ia_j+b_ib_j+c_ic_j+d_id_j=0. \qquad (ij)=(1,\ 2),\ (1,3)\ \ldots.$$

Aceste condiții furnizează zece relații între coeficienți. Pentru determinarea coeficienților sînt necesare 16 relații. Se poate fixa orientarea uneia din orbitalele hibride. Mai rămîn 3 parametrii arbitrari. Aceștia se fixează fie exprimînd o orbitală hibridă prin parametrul a, de exemplu:

$$t=as+bx+cy+dz=as+\sqrt{1-a^2}p, \tag{4.76}$$

unde p este o orbitală $2p$ pură dirijată după parametrii directori (b, c, d), fie ținînd seama de unghiurile θ_{ij} pe care le fac aceste orbitale:

$$\cos\theta_{ij}=\frac{b_ib_j+c_ic_j+d_id_j}{\sqrt{b_i^2+c_i^2+d_i^2}\cdot\sqrt{b_j^2+c_j^2+d_j^2}}, \tag{4.77}$$

fie ținînd seama de geometria moleculei. Coeficienții a se aleg totdeauna pozitivi pentru ca direcțiile principale (b, c, d) să corespundă lobilor care au cea mai mare densitate electronică.

În hibridizarea sp^3 cele patru orbitale au aceeași natură, deci:

$$a_1=a_2=a_3=a_4.$$

Pentru orbitala t_1 se alege arbitrar, fără a restrînge generalitatea, direcția cu parametrii directori (1 1 1) și t_2 în planul vertical care conține pe t_1 conform figurii 21.

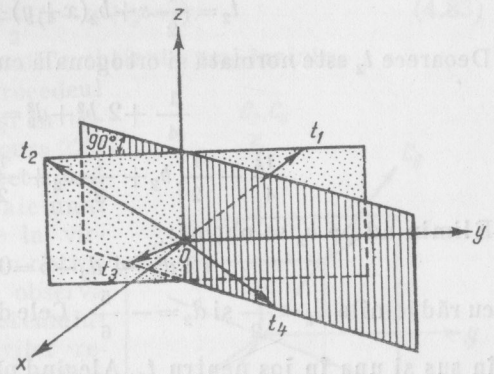


Fig. 21 Orbitale hibride sp^3.

Rezultă relațiile:

$$b_1=c_1=d_1 \quad \text{și} \quad b_2=c_2.$$

A doua relație arată o contribuție egală a orbitalelor p_x și p_y la orbitala hibridă t_2. Deci t_2 se găsește pe bisectoarea unghiului xoy.

Suma coeficienților a fiind egală cu 1 și faptul că aceștia sînt egali între ei determină relațiile:

$$a_1=a_2=a_3=a_4=\frac{1}{2}.$$

Relația de normare a orbitalei t_1 furnizează expresia:

$$a_1^2+b_1^2+c_1^2+d_1^2=1,$$

sau

$$\frac{1}{4}+3\ b_1^2=1,$$

de unde

$$b_1=c_1=d_1=\pm\frac{1}{2}$$

Deoarece orbitala t_1 a fost aleasă în direcția lui x, y, z pozitivi se obține:

$$b_1=c_1=d_1=\frac{1}{2}.$$

În consecință orbitala hibridă t_1 este:

$$t_1=\frac{1}{2}(s+x+y+z). \tag{4.78}$$

Pentru orbitala t_2 se poate scrie pe baza celor de mai sus:

$$t_2=\frac{1}{2}s+b_2(x+y)+d_2z.$$

Deoarece t_2 este normată și ortogonală cu t_1 se poate scrie:

$$\frac{1}{4}+2\ b_2^2+d_2^2=1,$$

$$\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\ b_2+\frac{1}{2}\ b_2+\frac{1}{2}\ d_2=0.$$

Eliminînd pe b_2 se obține:

$$12\ d_2^2+4\ d_2-5=0,$$

cu rădăcinile $d_2=\frac{1}{2}$ și $d_2=-\frac{5}{6}$. Cele două soluții indică o direcție în sus și una în jos pentru t_2. Alegînd prima direcție cu $d_2=\frac{1}{2}$ se obține $b_2=-\frac{1}{2}$ și orbitala t_2 devine:

$$t_2=\frac{1}{2}(s-x-y+z). \tag{4.79}$$

Scriind că suma pătratelor coeficienților b este unu și relația de ortogonalitate între coeficienții a și b se obține:

$$b_1^2+b_2^2+b_3^2+b_4^2=1$$
$$a_1b_1+a_2b_2+a_3b_3+a_4b_4=0$$

Ținînd seama de datele cunoscute se obține din aceste două ecuații $b_3=\frac{1}{2}$ și $b_4=-\frac{1}{2}$. Cu aceste date se scriu orbitalele hibride t_3 și t_4:

$$t_3=\frac{1}{2}s+\frac{1}{2}x+c_3\ y+d_3z, \tag{4.80}$$

$$t_4=\frac{1}{2}s-\frac{1}{2}x+c_4y+d_4z. \tag{4.81}$$

Pentru a calcula coeficienții c_3 și d_3 se scriu relațiile de ortogonalitate ale orbitalelor t_3 cu t_1 și t_2, se obține:

$$\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{2}\ c_3+\frac{1}{2}\ d_3=0,$$

$$\frac{1}{4}-\frac{1}{4}-\frac{1}{2}\ c_3+\frac{1}{2}\ d_3=0,$$

de unde se obține $c_3=d_3=-\frac{1}{2}$. Cele două orbitale hibride sînt:

$$t_3=\frac{1}{2}(s+x-y-z) \quad \text{și} \tag{4.82}$$

$$t_4=\frac{1}{2}(s-x+y-z). \tag{4.83}$$

Aceste date reeditează rezultatele obținute mai înainte.

Hibridizarea octaedrică. Procedeul de mai sus se poate repeta și în cazul unui compus octaedric (figura 22). Tabela caracterelor care sintetizează transformările de simetrie ale unui grup de șase puncte plasate în vîrful unui octaedru regulat se obține analog ca mai înainte și se observă din tabelul 23. Reducerea sistemului de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile din tabelul 24, ale grupului octaedric O_h, cu ajutorul formulei (4.43) furnizează următoarea relație:

$$\Gamma_{oct}=A_{1g}+E_g+T_{1u} \quad (O_h) \tag{4.84}$$

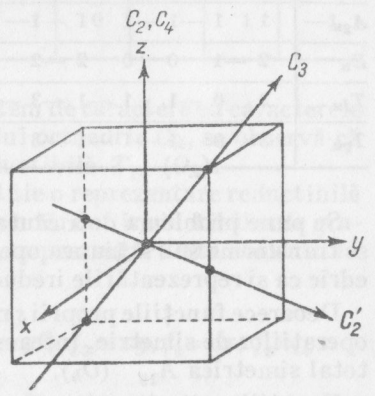


Fig. 22 Elemente de simetrie ale octaedrului.

Tabelul 23

Tabelul caracterelor reductibile ale vîrfurilor octaedrului

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_3$	$6iC_2'$	$6iC_4$
$\Gamma_{oct.}$	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0

Tabelul 24

Caracterele şi reprezentările ireductibile ale grupului O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_2$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	—1	—1	1	1	—1	1	1	—1		
E_g	2	—1	0	0	2	2	0	—1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	—1	1	—1	3	1	0	—1	—1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	—1	—1	3	—1	0	—1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1		
A_{2u}	1	1	—1	—1	1	—1	1	—1	—1	1		
E_u	2	—1	0	0	2	—2	0	1	—2	0		
T_{1u}	3	0	—1	1	—1	—3	—1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	—1	—1	—3	1	0	1	—1		

Se pune problema de a căuta nişte funcţii proprii atomice care să se transforme sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric ca şi reprezentările ireductibile din relaţia de mai sus.

Deoarece funcţiile proprii s rămîn invariabile sub acţiunea tuturor operaţiilor de simetrie, înseamnă că se comportă ca şi reprezentarea total simetrică A_{1g} (O_h).

Funcţiile proprii p se comportă sub acţiunea operaţiilor de simetrie în modul arătat de matricile de transformare de mai jos:

$$E\ \begin{array}{c} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array} \qquad C_3 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline \end{array} \qquad C_2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$C_2 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 \\ \hline \end{array} \qquad C_4 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & -1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

Funcţiunile p fiind impare, toate operaţiile de simetrie multiplicate cu inversiunea au caracterele din matricile anterioare multiplicate cu -1. În consecinţă rezultă sistemul de caractere al grupului de funcţii proprii atomice p (tabel 25):

Tabelul 25

Caracterele reprezentărilor reductibile ale funcţiilor p sub acţiunea operaţiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2$	$6iC_4$
Γ_p	3	0	—1	—1	+1	—1	0	1	1	—1

Prin simpla confruntare a acestui sistem de caractere cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h, se observă că Γ_p se identifică cu reprezentarea ireductibilă T_{1u} (O_h).

Funcţiile proprii d (5 funcţii) constituie o reprezentare reductibilă deoarece dimensiunea maximă a reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric este 3. Această bază de reprezentări este constituită din funcţiile reale:

$$f_1=\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2),\ f_2=\frac{1}{2}\,(x^2-y^2),\ f_3=xy,\ f_4=xz,\ f_5=yz.$$

Matricile de transformare ale acestor funcţii proprii sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric sînt date mai jos.

E					
$\sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2-x^2-y^2)$	1	0	0	0	0
$\frac{1}{2}(x^2-y^2)$	0	1	0	0	0
xy	0	0	1	0	0
xz	0	0	0	1	0
yz	0	0	0	0	1

C_3					
$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0
$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
0	0	0	1	0
0	0	0	0	1
0	0	1	0	0

C_2				
1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	—1	0
0	0	0	0	—1

C_z'				
1	0	0	0	0
0	—1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	0	—1
0	0	0	—1	0

C_4				
1	0	0	0	0
0	—1	0	0	0
0	0	—1	0	0
0	0	0	0	—1
0	0	0	1	0

Sistemul de caractere al acestor reprezentări reductibile se constituie sub forma tabelului 26. Reducerea acestei baze după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric

Tabelul 26

Caracterele reprezentărilor reductibile ale funcţiilor Γ_d sub acţiunea operaţiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$6iC_4$
Γ_d	5	—1	1	1	—1	+5	—1	+1	+1	—1

cu ajutorul formulei (4.43) sau simplă confruntare, are loc după relaţia:

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g}\ (O_h). \tag{4.85}$$

Indicele g arată că funcţiile d fiind funcţii pare (gerade) nu-şi schimbă semnul sub acţiunea inversiunii.

Relaţia de mai sus se observă imediat şi din aspectul matricilor de transformare. Acestea arată că funcţiile f_1 şi f_2 se transformă numai în ele însile şi aparţin deci unei reprezentări ireductibile bidimensionale, pe cînd funcţiile f_3, f_4 şi f_5 se transformă numai în ele însile şi se comportă sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric, ca reprezentarea $T_{2g}\ (O_h)$.

În concluzie reprezentarea octaedrică Γ_{oct} (4.84) poate fi indusă de o funcţie proprie s, de trei funcţii proprii p şi de două funcţii proprii $d(d_{z^2}$ şi $d_{x^2-y^2})$. Transformarea inversă, transformă baza redusă (d^2sp^3) în funcţiile hibride dirijate spre vîrfurile octaedrului din figura 22.

$$f_{oct\cdot 1} = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}\cdot\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2), \tag{4.86}$$

$$f_{oct\cdot 2} = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s - \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}\cdot\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2), \tag{4.87}$$

$$f_{oct\cdot 3} = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_x + \sqrt{\frac{1}{12}}\cdot\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2) + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\,(x^2-y^2), \tag{4.88}$$

$$f_{oct\cdot 4} = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s - \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_x + \sqrt{\frac{1}{12}}\cdot\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2) + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\,(x^2-y^2), \tag{4.89}$$

$$f_{oct\cdot 5} = \sqrt{\frac{1}{6}}\,s + \sqrt{\frac{1}{2}}\,p_y + \sqrt{\frac{1}{12}}\cdot\sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2-x^2-y^2) - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\,(x^2-y^2), \tag{4.90}$$

$$f_{oct\cdot 6} = \sqrt{\frac{1}{6}}\, s - \sqrt{\frac{1}{2}}\, p_y + \sqrt{\frac{1}{12}} \cdot \sqrt{\frac{1}{12}}\,(2z^2 - x^2 - y^2) - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\,(x^2 - y^2). \qquad (4.91)$$

Prin urmare se pot forma șase legături σ dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat combinînd liniar o funcție proprie s, trei funcții proprii p și două funcții proprii d. O asemenea hibridizare se numește hibridizare octaedrică și se notează simbolic d^2sp^3. Cele șase legături sînt echivalente.

Structura unui număr mare de combinații simple și complexe se explică pe baza unei hibridizări octaedrice. Astfel structura unor combinații ca $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc, a fost explicată într-o primă aproximație pe baza unei hibridizări d^2sp^3.

Luînd în considerare proprietățile de transformare nu numai a unor segmente dirijate spre vîrfurile unui octaedru ci și a unor segmente care fac între ele unghiuri de 90° și unghiuri de 90° cu direcția axei de legătură σ, se poate prevedea formarea unor legături π.

Procedeul de mai sus a fost extins de G. E. K i m b a l l* la toate tipurile principale de molecule, iar rezultatele respective sînt conținute în tabelul 27.

L. P a u l i n g a calculat funcțiile hibride pornind de la criteriul „forței de legătură". O legătură este cu atît mai puternică cu cît suprapunerea orbitalelor de legătură este mai puternică. Acel grup de funcții proprii participă la formarea legăturii, care realizează cea mai bună forță de legătură, adică cea mai puternică legătură. Se trage concluzia în această teorie că combinațiile liniare de funcții proprii atomice (funcțiile hibride) de mai sus realizează forțe de legătură mai puternice decît funcțiile proprii atomice pure. Pentru acest motiv, multe din legăturile chimice se realizează prin orbitale hibride și nu prin orbitale pure.

Pentru un calcul complet al rezultatelor de mai sus prin acest din urmă procedeu, se pot vedea lucrările lui N i e m a n n, P a s c a l, C h u c h e** și lucrarea lui H o f f m a n n***.

* G. E. K i m b a l l. J. Chem. Phys. 8, 188 (1940).

** J. N i e m a n n, Y. P a s c a l, J. C h u c h e. *Relations entre la structure et les proprietés physiques.* Masson et Cie, 1965.

*** R. H o f f m a n n. J. Chem. Phys. *39* 1397 (1953).

Tabelul 27

Tipuri de hibridizări

Număr de coordinație	hibridizare de legături σ	Aranjamente geometrice corespunzătoare legăturilor σ.	Orbitale folosite pentru legături π	
			tari	slabe
2	sp	Liniar	p^2d^2	
	dp	Liniar	p^2d^2	
	p^2	Unghiular	$d(pd)$	$d(sd)$
	ds	Unghiular	$d(pd)$	$p(pd)$
	d^2	Unghiular	$d(pd)$	$p(spd)$
3	sp^2	Plan trigonal	pd^2	d^2
	dp^2	Plan trigonal	pd^2	d^2
	ds^2	Plan trigonal	pd^2	p^2
	d^3	Plan trigonal	pd^2	p^2
	dsp	Plan asimetric	pd^2	$(pd)d$
	p^3	Piramidă trigonală		$(sd)d^4$
	d^2p	Piramidă trigonală		$(sd)p^2d^2$
4	sp^3	Tetraedru	d^2	d^3
	d^3s	Tetraedru	d^2	p^3
	dsp^2	Plan tetragonal	d^3p	
	d^2p^2	Plan tetragonal	d^3p	
	d^2sp	Tetraedru neregulat		d
	dp^3	Tetraedru neregulat		s
	d^3p	Tetraedru neregulat		s
	d^4	Piramidă tetragonală	d	$(sp)d$
5	dsp^3	Bipiramidă	d^2	d^2
	d^3sp	Bipiramidă	d^2	p^2
	d^2sp^2	Piramidă tetragonală	d	pd^2
	d^4s	Piramidă tetragonală	d	p^3
	d^2p^3	Piramidă tetragonală	d	sd^2
	d^4p	Piramidă tetragonală	d	sp^2
	d^3p^2	Plan pentagonal	pd^2	
	d^5	Piramidă pentagonală		$(sp)p^2$
6	d^2sp^3	Octaedru	d^3	
	d^4sp	Prismă trigonală		p^2d
	d^5p	Prismă trigonală		p^2s
	d^3p^3	Antiprismă trigonală		sd
	d^3sp^2	Mixt		
	d^5s	Mixt		
	d^4p^2	Mixt		

Tabelul 27 (continuare)

Număr de coordinație	hibridizare de legături σ	Angajamente geometrice corespunzătoare legăturilor σ	Orbitale folosite pentru legături π	
			tari	slabe
7	d^3sp^3 d^5sp d^4sp^2 d^4p^3 d^5p^2	ZrF_7^{3-} ZrF_7^{3-} TaF_7^{2-} TaF_7^{2-} TaF_7^{2-}		d^2 p^2 dp ds ps
8	d^4sp^3 d^5p^3 d^5sp^2	Dodecaedru Antiprismă Prismă cu fețe centrate	d p	s

5

TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN

Posibilitatea de formare și stabilitatea ionilor complecși a fost explicată de teoria lui W. K o s s e l (*Teoria electrostatică*).

Să admitem că variația energiei unui ion complex ΔE este egală și de semn contrar cu lucrul L al forțelor de atracție și de repulsie în timpul acestei formări:

$$\Delta E = -L. \tag{5.1}$$

Dacă sarcinile ionilor sînt m și m', forța care se exercită între ei, în valoare absolută, va fi:

$$f = \frac{mm'}{r^2} \tag{5.2}$$

Lucrul elementar — dL în procesul de apropiere a ionilor simpli pentru formarea ionului complex va fi:

$$dL = f\,dr = \frac{mm'}{r^2}\,dr. \tag{5.3}$$

La distanța d lucrul efectuat va fi:

$$L = -\Delta E = \int_{\infty}^{d} \frac{mm'}{r^2}\,dr = -\frac{mm'}{d}, \tag{5.4}$$

sau

$$\Delta E = \frac{mm'}{d} \tag{5.5}$$

Pentru un ansamblu de ioni, energia în momentul în care apropierea ionilor încetează, este:

$$E=\sum \frac{mm'}{d}. \qquad (5.6)$$

În suma Σ vor fi un număr de termeni negativi corespunzînd ionilor de semn contrar care se atrag și un număr de termeni pozitivi corespunzător ionilor de același semn, care se resping.

Admițînd că $|m|=|m'|=e$ și că ionul pozitiv are o electrovalență egală cu p, un ion complex format prin asocierea unui ion pozitiv și a n ioni negativi monovalenți, va avea o energie E care va conține n termeni negativi egali cu $\frac{pe^2}{r+r'}$ și o sumă de $\frac{n(n-1)}{1.2}$ termeni pozitivi funcție de n și de $(r+r')$, unde r și r' sînt razele ionilor de semn contrar. În acest caz se poate scrie:

$$E=-n\frac{pe^2}{r+r'}+e^2 f[n,\ (r+r')]. \qquad (5.7)$$

Punînd:

$$f[n,\ (r+r')]=\frac{n S_n}{r+r'}, \qquad (5.8)$$

se obține:

$$E=-\frac{n e^2}{r+r'}(p-S_n)=-\lambda\left(\frac{e^2}{r+r'}\right), \qquad (5.9)$$

unde S_n se numește constantă de ecran. Valorile coeficientului λ sînt redate în tabelul 28. Valorile cele mai mari ale coeficientului λ reprezintă energia cea mai mică, complexul cel mai stabil și pe de altă parte tipul cel mai frecvent.

Tabelul 28

Valorile constantei λ

z \ p	2	3	4 (Tetraedru)	5	6 (Octaedru)	7
1	1,50	1,26	0,32	—	—	—
2	3,50	4,26	4,32	3,12	2,04	—
3	—	7,26	8,32	8,12	8,04	4,90
4	—	—	12,32	13,12	14,04	11,90
5	—	—	—	18,12	20,04	18,90
6	—	—	—	—	26,04	25,90

Această teorie nu prevede formarea unor combinații complexe în care liganzii sînt molecule neutre, deși teoria a fost extinsă și la combinații complexe cu liganzi ce posedă un dipol permenent. Formarea unui ion complex nu se poate explica luînd în considerare numai forțe de atracție și de repulsie între ioni, deoarece ionul se deformează în procesul de interacțiune și se polarizează.

Teoria lui W. K o s s e l deși explică unele date experimentale nu ia în considerare structura electronică a ionilor centrali și nu explică unele abateri de la prevederile acesteia.

Prevederile acestei teorii sînt limitate și aceasta nu reprezintă un instrument de lucru.

Interacția ionului central cu liganzi poate fi tratată mai riguros admițînd că electronii ionului central sînt supuși la acțiunea cîmpului electrostatic generat de sarcinile sau dipolii liganzilor. Efectul cîmpului electrostatic se tratează ca o perturbație după metoda consacrată.

O asemenea teorie se numește teoria cîmpului liganzilor sau teoria cîmpului cristalin. Ultimul termen se referă la perturbațiile pe care un ion le poate suporta din partea vecinilor într-o rețea cristalină solidă.

Teoria cîmpului cristalin se bazează deci, pe un model de legătură pur electrostatică. Această teorie studiază mai ales complecșii metalelor de tranziție care conțin orbitale d sau f parțial ocupate. Se obține în cadrul acestei teorii o explicație excelentă a proprietăților optice și magnetice ale ionilor complecși în primul rînd.

Rezultatul interacției dintre cîmpul electrostatic al liganzilor și sistemul de electroni d ai unui ion complex se poate studia calitativ cu ajutorul teoriei grupurilor și cantitativ cu ajutorul mecanicii cuantice.

5.1. COMBINAȚII COMPLEXE OCTAEDRICE CU UN SINGUR ELECTRON *d*

Configurația electronică $(3d)^1$ apare în ionul Ti^{3+} care poate fi inclus într-un complex octaedric, de exemplu $[TiCl_6]^{3-}$.

Studiul calitativ. Stările posibile ale unui electron $3d$ sînt reprezentate de baza de funcții proprii atomice:

$$d\gamma_1=(0)=f(r)\sqrt{\frac{1}{12}}(3z^2-r^2)=3d_{z^2}=e, \qquad (5.10)$$

$$d\gamma_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\,[(2)+(-2)] = f(r)\,\frac{1}{2}(x^2-y^2) = 3d_{(x^2-y^2)} = d, \qquad (5.11)$$

$$d\varepsilon_1 = -i\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(2)-(-2)] = f(r)\cdot xy = 3\,d_{xy} = c, \qquad (5.12)$$

$$d\varepsilon_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\,[(1)+(-1)] = f(r)\cdot xz = 3\,d_{xz} = b, \qquad (5.13)$$

$$d\varepsilon_3 = -i\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(1)-(-1)] = f(r)\cdot yz = 3\,d_{yz} = a. \qquad (5.14)$$

Expresiile coloanei 5 din tabelul 2 se obţin ţinînd seama de legătura între coordonatele carteziene x, y, z şi cele polare:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi, \qquad (5.15)$$
$$z = r\cos\theta.$$

Astfel de exemplu:

$$\psi_{32-2} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\sin 2\varphi = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\,2\sin^2\theta\sin\varphi\cdot\cos\varphi =$$
$$= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\cdot 2(\sin\theta\cos\varphi)(\sin\theta\sin\varphi) =$$
$$= \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\,2\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{y}{r}\right) = \sqrt{\frac{5\cdot 3}{4\cdot 4\pi}}\,R_{32}\left(\frac{2}{r^2}\right)xy = f(r)\cdot xy = 3\,d_{xy}. \qquad (5.16)$$

Acesta este un alt mod de a se obţine expresiile orbitalelor atomice în formă reală.

A cerceta cum se comportă această bază sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric, înseamnă să cercetăm cum se transformă polinoamele $\sqrt{\frac{1}{12}}\,(3z^2-r^2)$, $\frac{1}{2}(x^2-y^2)$, xy, xz, yz sub acţiunea acestor operaţii.

În primul rînd se scriu matricile de transformare ale coordonatelor carteziene sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric:

C_4

	C_4x	C_4y	C_4z
x	0	−1	0
y	1	0	0
z	0	0	1

C_2

−1	0	0
0	−1	0
0	0	1

C_2'

0	−1	0
−1	0	0
0	0	−1

C_3

0	0	1
1	0	0
0	1	0

Ţinînd seama de aceste rezultate se pot scrie imediat matricile de transformare ale bazei formate din cele cinci funcţii proprii atomice de mai sus, sub acţiunea de transformare a operaţiilor de simetrie ale grupului octaedric O_h:

C_4

$\sqrt{\frac{1}{12}}(3z^2-r^2)$	1	0	0	0	0
$\frac{1}{2}(x^2-y^2)$	0	−1	0	0	0
xy	0	0	−1	0	0
xz	0	0	0	0	−1
yz	0	0	0	1	0

C_2

1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	−1	0
0	0	0	0	−1

C_2'

1	0	0	0	0
0	−1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	0	−1
0	0	0	1	0

C_3

$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
0	0	0	1	0
0	0	0	0	1
0	0	1	0	0

Axele de simetrie într-un complex octaedric sînt indicate în figura 23.

Deoarece baza este formată din funcţii pare ale coordonatelor, inversiunea nu schimbă semnul acestor funcţii. În consecinţă toate reprezentările care apar în acest caz, au caracterul g (gerade). Comportarea lor sub acţiunea identităţii, de asemenea este evidentă. Rezultatele de mai sus se pot scrie sub formă operaţională ca de exemplu:

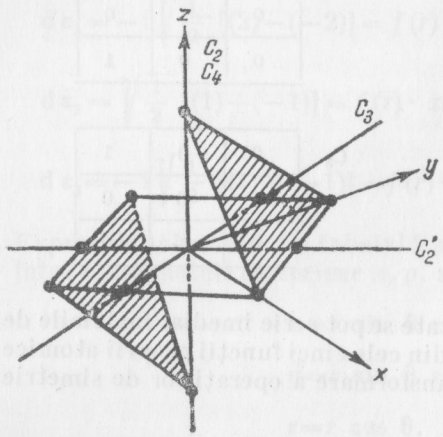


Fig. 23 Elemente de simetrie ale unui compus octaedric.

$$C_4 xz = -yz.$$

Coeficientul funcţiei din membrul al doilea -1 se găseşte în una din rubricile matricei C_4 de mai sus.

Din matricile de transformare de mai sus se observă că baza de funcţii $3d$ se scindează în două subbaze deoarece două din funcţiile proprii se transformă sub acţiunea operaţiilor de simetrie numai în ele şi celelalte trei se transformă numai în ele. Tabela de caractere 29 ţine seama de această observaţie. Reducerea sistemului de caractere din tabelul obţinut după sistemul de caractere, al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric duce la relaţia:

$$\Gamma_{3d} = E_g + T_{2g} \quad (O_h). \tag{5.17}$$

Din cele de mai sus se poate trage concluzia că grupul de cinci orbitale $3d$, degenerate într-un atom sau ion liber se scindează într-un

Tabelul de caractere al bazei Γ_{3d} *Tabelul 29*

S	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	i	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$8iC_3$
$\Gamma(3d)$	5	−1	1	1	−1	5	−1	1	1	−1
(z^2, x^2-y^2)	2	0	2	0	−1	2	0	2	0	−1
(xy, xz, yz)	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0

complex octaedric în două subnivele, din care unul este de două ori degenerat, iar al doilea de trei ori degenerat. Pentru complecşii cu altă simetrie (cu alte numere de coordinaţie) procedeul se poate repeta ţinînd seamă de operaţiile de simetrie respective.

Între două nivele energetice se prevede o singură tranziţie electronică. Deci complecşii octaedrici cu configuraţie $(3d)^1$ vor trebui să aibă o bandă în spectrul optic care se poate interpreta ca o tranziţie între cele două subnivele.

Calcul cantitativ. Într-un model ionic simplificat acţiunea liganzilor asupra sistemului electronic $3d$ al ionului central se poate reduce la acţiunea unui cîmp electric de o anumită simetrie asupra ionului central. Această interacţiune se poate trata cu metoda perturbaţiei dacă este slabă, ceace se presupune cazul unor combinaţii ionice în care nu există suprapuneri ale păturilor electronice.

Ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r, pentru un atom sau ion dintr-un complex se scrie:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi, \tag{5.18}$$

unde:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i)\vec{l}_i \times \vec{s}_i + \\ + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{r_{il}} - \sum_{i,l'} \frac{\mu_{l'}}{r_{il'}^2}. \tag{5.19}$$

Însumările în raport cu i şi j se extind la toţi electronii ionului central şi însumările în raport cu l şi l' la toţi liganzii. Cei doi termeni finali se referă la perturbaţia electrostatică exercitată de liganzii, care pot fi ioni şi respectiv dipoli, asupra ionului central.

Problema de mai sus (5.18) cu operatorul (5.19) nu este separabilă. Aceasta se poate face separabilă neglijînd termenii $\frac{1}{r_{ij}}$ al căror efect se poate, în parte, descrie alegînd un Z_{ef} în loc de Z. De asemenea interacţiunea *spin — orbită* este neglijabilă.

În aproximaţia separabilă operatorul (5.19) devine:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z_{ef}}{r_i} + \sum_{il} \frac{Z_l}{r_{il}} - \sum_{i,l'} \frac{\mu_{l'}}{r_{i,l'}^2}. \tag{5.20}$$

Pentru comoditate se rezolvă prima dată ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r cu primii doi termeni din operatorul **H**. Ca urmare a acestui calcul electronii se clasifică în orbitali *pseudo-hidrogenoizi* de tipul ψ_{nlms} cu energii care depind de n şi de l $(E = E(n, l))$.

În al doilea rînd se admite că asupra stărilor electronice obținute acționează perturbația datorită liganzilor. Cu alte cuvinte se face un calcul de perturbație asupra bazei de funcții proprii monoelectronice ψ_{nlms}, folosind ca operator de perturbație ultimii doi termeni ai hamiltonianului de mai sus.

În cazul unui ion complex de tipul $(TiCl_6)^{3-}$ în care ionul central are configurația $(3d)^1$, și cu liganzi care pot fi considerați ca sarcini simple negative, cu numărul de coordinație șase și structură octaedrică, ultimul dintre cei doi termeni ai operatorului de perturbație este nul.

Calculul numeric al energiei cere rezolvarea următoarei ecuații seculare:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{bb}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{cc}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{dd}-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ee}-E \end{vmatrix} = 0$$

În calculul calitativ am văzut că sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric Γ_{3d} se transformă în două subgrupe de funcții proprii care aparțin la reprezentările ireductibile E_g și T_{2g}.

În conformitate cu teorema de necombinare, totdeauna sînt nule elementele de matrice între funcții proprii care aparțin la reprezentări ireductibile diferite și chiar acelea ce aparțin la aceiaș reprezentare ireductibilă dacă funcțiile proprii diferă așa cum se întîmplă adesea cel puțin prin caracterul unei operații de simetrie.

Pentru aceste motive elementele de matrice nediagonale sînt nule în determinantul secular de mai sus.

Numărul rădăcinilor problemei seculare este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile, adică există două rădăcini ale ecuației sculare. În consecință trei rădăcini, sînt reale și egale și două rădăcini sînt reale și egale. Gradul de degenerare al energiei este egal cu gradul de degenerare al reprezentărilor ireductibile respective.

$$E_{(Eg)}=H_{dd}=H_{ee} \qquad E_{(T2g)}=H_{aa}=H_{bb}=H_{cc}. \tag{5.21}$$

O integrală ca de exemplu:

$$H_{aa}=\int d\varepsilon_3\, V_s\, d\varepsilon_3\, d\tau=(a\,|V_s\,|a) \tag{5.22}$$

este o integrală cu funcții proprii reale $\psi(3d)$. Este însă mai convenabil să se exprime acestea sub formă de funcții proprii ψ_{nlm} imaginare. Ținînd seama de definițiile (5.10—14) se poate scrie:

$$H_{aa}=(a\,|\mathbf{V}_s\,|a)=(1\,|\mathbf{V}_s\,|1)=(\psi_{321s},\ \mathrm{V}_s\,\psi_{321s}) \tag{5.23}$$

$$H_{bb}=(b\,|\mathbf{V}_s\,|b)=(1\,|\mathbf{V}_s\,|1) \tag{5.24}$$

$$H_{cc}=(c\,|\mathbf{V}_c\,|c)=(2\,|\mathbf{V}_s/2)+(2\,|\mathrm{V}_s\,|-2) \tag{5.25}$$

$$H_{dd}=(d\,|\mathbf{V}_s\,|d)=(2\,|\mathbf{V}_s\,|2)-(2\,|\mathrm{V}_s\,|-2) \tag{5.26}$$

$$H_{ee}=(e\,|\mathbf{V}_s\,|e)=(0\,|\mathbf{V}_s\,|0) \tag{5.27}$$

Deoarece liganzii sînt sarcini negative, operatorul de perturbație $\mathbf{V}_s$ are expresia:

$$\mathbf{V}_s=\sum_{l=1}^{6}\frac{1}{r_{i,l}} \tag{5.28}$$

Deoarece distanța $r_{i,l}$ dintre centrul de greutate al unui ligand, care este un punct fix și electronul 3 d care este mobil, nu este constantă, se exprimă aceasta printr-o dezvoltare în serie* :

$$\frac{1}{r_{i,l}}=\sum_K\sum_m \frac{(K-|\,m\,|)!}{(K+|\,m\,|)!}\cdot\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,P_K^{|m|}(\cos\theta_i)P_K^{|m|}(\cos\theta_l)e^{im(\varphi_i-\varphi_l)} \tag{5.29}$$

Avînd în vedere această expresie, o integrală de tipul $(2\,|V_s\,|2)$ se poate scrie:

$$(2\,|V_s\,|2)=(2\,|\mathrm{V}\,|2)=$$

$$\sum_l\sum_K\sum_m\int_0^\infty R_{3d}^{(r)}\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}r^2dr\int_0^\pi[P_2^2(\cos\theta_i)]^2\cdot$$

$$P_K^{|m|}(\cos\theta_i)\cdot P_K^{|m|}(\cos\theta_l)\cdot\sin\theta_i\ d\theta_i\int_0^{2\pi}e^{im(\varphi_i-\varphi_l)}\,d\varphi_i \tag{5.30}$$

* H. Eyring, J. Walter, G. Kimball *Quantum Chemistry*, J. Wiley and Sons New York 1960.

Integrala de sub φ_i se poate scrie, pentru o integrală $(m_1|V|m_2)$ astfel:

$$e^{im\varphi_l}\int_0^{2\pi} e^{(m_2-m_1+m)\varphi_i}d\ \varphi_i. \qquad (5.31)$$

Din această expresie se vede că integrala de sub φ și deci întreaga integrală (5.31) poate fi diferită de zero numai dacă $m=|m_2-m_1|$. În consecință însumarea în raport cu m se reduce la un singur termen ($m=0$ dacă $m_1=m_2$ sau la $m=4$ pentru integrala $(2|V_s|-2)$ etc.) și însumarea în raport cu K este limitată de condiția triunghiulară, în conformitate cu care K poate avea cel mult trei valori. Această condiție afirmă că parametrul K poate avea valoarea maximă (l_i+l_j) și în plus poate avea toate valorile întregi pozitive și inferioare cu doi, patru, șase ... unități față de valoarea maximă pînă la valorile minime zero și unu.

Amintindu-se că integrala în raport cu φ dă rezultatul zero sau unu, aceasta nu apare explicit. Integrala în raport cu θ_i dă un număr a cărui valoare depinde de θ_l și de φ_l care sînt constante și nu sînt variabile de integrare. Integrala în raport cu r se exprimă prin parametrii G (K), care de obicei nu se calculează ci se determină semiempiric din date experimentale.

Ținînd cont de cele de mai sus, integralele care furnizează rădăcinile ecuației seculare, iau expresiile:

$$(2|\mathbf{V}|2)=\sum_l\left[G(0)-\frac{1}{7}P_2^0(\cos\theta_l)\,G(2)+\frac{1}{21}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)\right]\cdot \qquad (5.32)$$

$$(1|\mathbf{V}|1)=\sum_l\left[G(0)+\frac{1}{14}P_2^0(\cos\theta_l)\,G(2)-\frac{4}{21}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)\right]\cdot \qquad (5.33)$$

$$(0|\mathbf{V}|0)=\sum_l\left[G(0)+\frac{1}{7}P_2^0(\cos\theta_l)\,G(2)+\frac{2}{7}P_4^0(\cos\theta_l)\,G(4)\right]\cdot \qquad (5.34)$$

$$(2|\mathbf{V}|-2)=\sum_l\left[e^{4i\varphi_l}\cdot\frac{5}{24}P_4^4(\cos\theta_l)\,G(4)\right]\cdot \qquad (5.35)$$

În aceste expresii $P_l^{|m|}$ reprezintă numai partea unghiulară a polinoamelor lui L e g e n d r e.

Alte integrale sînt nule din considerații de simetrie. Asemenea cazuri sînt integralele $(2|\mathbf{V}|0)$; $(1|\mathbf{V}|-1)$ etc. Acest fapt se poate dovedi în modul următor. Dacă se supune complexul octaedric operației C_4 atunci unghiul φ_l se transformă în $\varphi_l+\frac{\pi}{2}$. În acest caz expresia $e^{-im\varphi_l}$ din relațiile de mai sus se transformă în $e^{-im\varphi_l}\cdot e^{-im\frac{\pi}{2}}$.

Dacă m este egal cu unu, doi sau trei, integralele corespunzătoare își schimbă semnul sau devin imaginare. De exemplu $(2|\mathbf{V}|0)$ își schimbă semnul. Energia reprezentată de integralele în care intră expresia de mai sus nu poate să-și schimbe valoarea sub acțiunea unei operații de simetrie, deci integrala respectivă trebuie să fie zero.

Polinoamele L e g e n d r e care intră în expresiile (5.32–34) se pot dezvolta astfel:

$$P_2^0(x)=3x^2-1,\quad P_4^0=\frac{35}{8}x^4-\frac{15}{4}x^2+\frac{3}{8}\quad\text{și}\quad P_4^4(\cos\theta)=\sin\theta.$$

În cazul unui complex octaedric în care liganzii sînt numerotați ca în figura 24 coordonatele acestora care trebuie introduse în expresiile (5.32–5.35) sînt următoarele:

Pentru liganzii 1 și 6, $r_l=R$ și $\theta_6=0$ sau $\pi(\cos\theta_l=\mp1)$.

Pentru liganzii 2, 3, 4 și 5, $r_l=R$, $\theta_l=90°$, $\varphi_l=0$, $\frac{\pi}{2}$, π și $3\frac{\pi}{2}$ respectiv. În acest caz expresiile (5.32–5.35) devin:

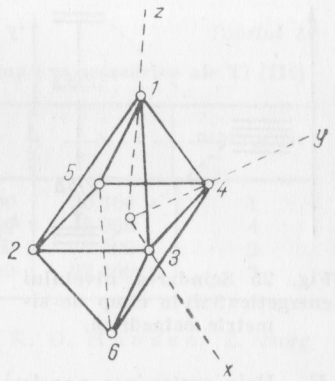


Fig. 24 Numerotarea liganzilor într-un complex octaedric.

$$(2|\mathbf{V}|2)=6G(0)+\frac{1}{6}G(4), \qquad (5.36)$$

$$(1|\mathbf{V}|1)=6G(0)-\frac{2}{3}G(4), \qquad (5.37)$$

$$(0|\mathbf{V}|0)=6G(0)+G(4), \qquad (5.38)$$

$$(2|\mathbf{V}|-2)=\frac{5}{6}G(4). \qquad (5.39)$$

Ţinînd seama de aceste expresii rădăcinile ecuaţiei seculare devin:

$$E_{(T_{2g})}=H_{aa}=H_{bb}=H_{dd}=6G(0)-\frac{2}{3}G(4), \qquad (5.40)$$

$$E_{(g)}=H_{cc}=H_{ee}=6G(0)+G(4). \qquad (5.41)$$

Termenul $G(0)$ este egal pentru toate stările. Pentru acest motiv se poate neglija. Faptul se reduce la o deplasare a originii în scara energiei.

În consecinţă cele două subnivele în care se scindează nivelul $3d$ sînt separate între ele de o diferenţă de energie egală cu $\frac{5}{3}G(4)$ care se notează cu Δ (figura 25).

Electronul Ti^{3+} se găseşte de obicei pe nivelul cel mai sărac în energie, T_{2g}. Prin absorbţie de energie el poate fi excitat pe nivelul

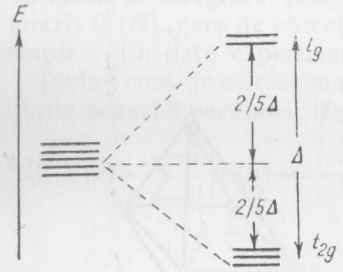


Fig. 25 Scindarea nivelului energetic ($3\,d$) în cîmp de simetrie octaedrică.

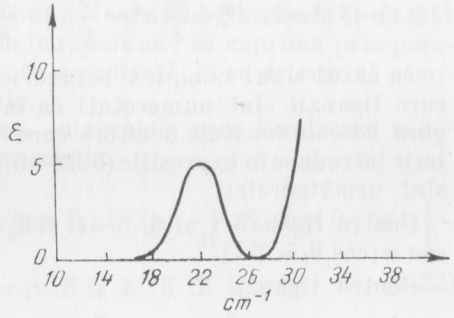


Fig. 26 Spectrul de absorbţie al ionului $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$.

E_g. Prin revenirea acestui electron pe nivelul T_{2g}, ionul complex emite o radiaţie. Complecşii titanului trivalent sînt de culoare violetă şi au o bandă de absorbţie cu un maxim la circa 500 mμ. Aceasta corespunde la o frecvenţă egală cu 18 000 cm^{-1}, adică 0,082 unităţi atomice de energie (fig. 26).
Ţinînd seama de aceasta se poate scrie:

$$\Delta=\frac{5}{3}G(4)=18\,000, \text{ de unde } G(4)=10\,800\ cm^{-1}$$

Datorită efectului J a h n - T e l l e r (v. p. 211) simetria octaedrică poate fi distrusă, complexul hexacoordinat devine tetragonal. Într-o astfel de ipoteză diagrama nivelelor energetice are aspectul din figura 27.

Scindarea termenului fundamental $^2T_{2g}$ este indicată de măsurători magnetice*, pe cînd scindarea stării excitate ^2E_g este indicată de spectroscopia electronică.

Spectrele de absorbţie ale unor combinaţii complexe ale titanului trivalent se observă în tabelul 30.

Prima tratare mecanic cuantică a configuraţiei $(3d)^1$ într-un cîmp de simetrie octaedrică se datoreşte lui F. E. I l s e şi H. H a r t m a n n **.

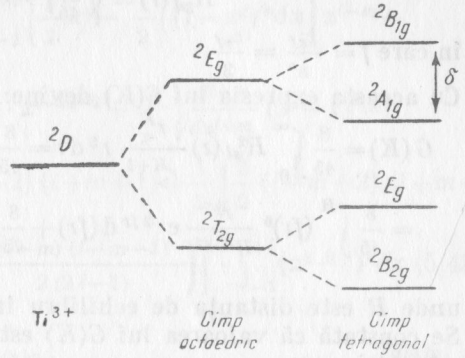


Fig. 27 Diagrama nivelelor energetice a complecşilor cu configuraţie $(3\,d)^1$.

Tabelul 30

Spectrele de absorbţie ale unor combinaţii complexe octaedrice ale Ti (III)

Compus	$^2B_{2g}\rightarrow{}^2B_{1g}$	$^2B_{2g}\rightarrow{}^2A_{1g}$	δ	Δ	Bibliografie
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	20 100	(17 400)	2 700	20 100	1
$[TiF_6]^{3-}$	18 900	(16 100)	2 800	18 900	4
$[TiCl_6]^{3-}$	13 000	10 000	3 000	13 000	2
$[Ti(CN)_6]^{3-}$	22 300	18 900	3 400	22 300	3

1. H. H a r t m a n n, H. L. S c h l ä f e r, , K. D. H a n s e n. Z. Anorg Chem. 284, 153 (1950)
2. D. M. G r u e n, R. L. M a c B e t h. Nature 194, 468 (1962)
3. H. L. S c h l ä f e r, R. G o t z. Z. Anorg. Chem. 309, 104 (1961)
4. D. N e g o i u, Studii şi cercetări de chimie, *1*, 71 (1963)

* R. J. H. C l a r k, J. L e w i s, D. J. M a c h i n, R. S. N y h o l m. J. Chem. Soc. 379 (1963).

** F. E. I l s e, H. H a r t m a n n, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 197, 239, (1951).

Integrale radiale. Partea radială $R(r)$ a funcţiilor proprii $3d$ în aproximaţia lui S l a t e r se scrie:

$$R_{3d}(r) = \sqrt{\frac{8}{45}} f^{3,5} \cdot r^2 \cdot e^{-fr}, \tag{5.42}$$

în care $f = \frac{z_{ef}}{n'} = \frac{z_{ef}}{3}$.

Cu aceasta expresia lui $G(K)$ devine:

$$G(K) = \frac{8}{45}\int_0^\infty R_{3d}^2(r)\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}} r^2\,dr = \frac{8}{45}\int_0^\infty (fr)^6 \frac{r_<^K}{r_>^{K+1}} e^{-2fr}\,d(fr) =$$

$$= \frac{8}{45}\int_0^R (fr)^6 \frac{r^K}{R^{K+1}} e^{-2fr}\,d(fr) + \frac{8}{45}\int_R^\infty (fr)^6 \frac{R^K}{r^{K+1}} e^{-2fr}\,d(fr), \tag{5.43}$$

unde R este distanţa de echilibru între ionul central şi liganzi. Se constată că valoarea lui $G(K)$ este cu atît mai mică cu cît K este mai mare.

Calculul integralei în raport cu variabila θ. Coeficienţii din relaţiile (5.32—5.35) reprezintă integralele în raport cu variabila θ_i din relaţiile de mai sus. Forma generală a acestor integrale se poate scrie:

$$\alpha_{lm}^s = \sqrt{\frac{2}{2S+1}}\int P_S^0 (P_l^m)^2 \sin\theta\,d\theta. \tag{5.44}$$

Polinomul L e g e n d r e asociat are expresia:

$$P_l^m(x) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\cdot\frac{2l+1}{2}}\cdot\frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l\cdot l!}\cdot\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l \tag{5.45}$$

În expresia (5.44) intră o integrală a cărei formă şi valoare este*:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(z)\,P_{l'}^{|m|}(z)\,dz = \begin{cases} 0 \text{ pentru } l' \neq l \\ \frac{2}{2l+1}\cdot\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \text{ pentru } l' = l. \end{cases} \tag{5.46}$$

Dezvoltînd relaţia (5.45) se obţine:

$$P_l^{|m|}(x) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\cdot\frac{2l+1}{2}}\,\frac{2l!}{2^l\,l!\,(l-m)!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\left[x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)}\cdot x^{l-m-2} + \cdots\right]. \tag{5.47}$$

* L. P a u l i n g, E. B. Wilson. Jr. *Introduction to Quantum Mechanics.* Mc Graw — Hill. Co., New-York, 1935.

Se introduce relaţia (5.47) în expresia (5.44) şi se integrează. Se obţine rezultatul:

$$\alpha_{lm}^2 = \frac{(2l+1)!}{2^{2l+1}l!^2(l+m)!}\int_{-1}^{+1}\left(\frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}\right)(1-x^2)^m dx\left[x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l+1)}\cdot x^{l-m-2} + \cdots\right]\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l =$$

$$= -\frac{(l+1)^2}{(2l+2)(2l+3)}\cdot 3(l+m+2)(l+m+1) + \frac{1}{2}\left[\frac{3}{2}(l+m+2)(l+m+1) - \left(1+3m+3\frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)}\right)\right]\cdot\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^\lambda dx \tag{5.48}$$

Integrala are valoarea:

$$\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^\lambda dx = (-1)_\lambda \frac{2^{2l}\lambda!^2}{(2\lambda+1)!}\cdot 2. \tag{5.49}$$

Ţinînd seama de acest rezultat şi regrupînd termenii se obţine:

$$\alpha_{lm}^2 = \int (P_l^m)^2 P_2^0 \sqrt{\frac{5}{2}}\sin\theta\,d\theta = \frac{l(l+1)-3m^2}{(2l+3)(2l-1)}\cdot \tag{5.50}$$

Cu această relaţie se obţin datele din tabelul 31. Aceste valori au fost calculate de B e t h e*. Se poate observa coincidenţa lor cu coeficienţii din expresiile (5.32—5.35).

Tabelul 31

Coeficienţii $\alpha_{l,m}^s$

l	2		
m	0	1	2
$s=2$	$\frac{2}{7}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{2}{7}$
$s=4$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{4}{21}$	$\frac{1}{21}$

5.1.1. Combinaţii complexe tetraedrice cu configuraţia electronică $(3d)^1$

Atunci cînd combinaţia respectivă are o altă simetrie decît cea octaedrică, calculul se face în mod analog. Relaţiile (5.32—5.35) se particularizează în cazul unui complex tetraedric de tip $[Ti^{III}A_4]$, ţinînd seamă de faptul că unghiurile θ_i sînt $\theta = 54°44'$ şi respectiv

* H. B e t h e. Ann. Physik. 3, 135 (1929).

$\pi - 54°44'\left(\cos\theta_l = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}\right)$. Valorile numerice ale integralelor monoelectronice devin:

$$(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2) = 4G(0) - \frac{1}{54}G(4). \tag{5.51}$$

$$(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1) = 4G(0) + \frac{8}{27}G(4), \tag{5.52}$$

$$(0\,|\,\mathbf{V}\,|\,0) = 4G(0) - \frac{4}{9}G(4), \tag{5.53}$$

$$(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,-2) = -\frac{10}{27}G(4). \tag{5.54}$$

Energiile căutate au valorile:

$$E_{(T_2)} = H_{aa} = H_{bb} = H_{cc} = 4G(0) + \frac{8}{27}G(4), \tag{5.55}$$

$$E_{(E)} = H_{ee} = H_{dd} = 4G(0) - \frac{4}{9}G(4). \tag{5.56}$$

Aceasta arată că nivelul energetic ($3d$) de 5 ori degenerat se scindează într-un cîmp tetraedric în două subnivele. Rezultatul este

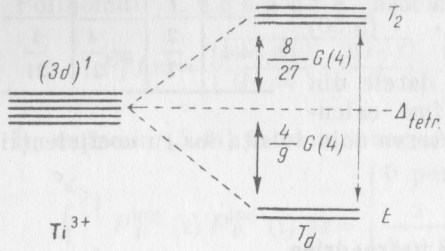


Fig. 28 Scindarea nivelului energetic (3 *d*) în cîmp tetraedric.

analog cazului octaedric, cu deosebirea că ordinea nivelelor în scara energiei este inversă (fig. 28). Diferența între cele două nivele este:

$$E_{(T_2)} - E_{(E)} = 4G(0) + \frac{8}{27}G(4) - 4G(0) + \frac{4}{9}G(4) =$$

$$= \left(\frac{8}{27} + \frac{4}{9}\right)\cdot G(4) = \left(\frac{8}{27} + \frac{12}{27}\right)G(4) = \frac{20}{27}G(4) = \Delta_{tetr}.$$

Se știe că $\Delta_{oct} = \frac{5}{3}G(4)$. Raportul parametrilor de scindare este:

$$\frac{\Delta_{oct}}{\Delta_{tetr}} = \frac{\frac{5}{3}G(4)}{-\frac{20}{27}G(4)} = -\frac{5\cdot 27}{3\cdot 20} = -\frac{5\cdot 3\cdot 9}{3\cdot 5\cdot 4}. \tag{5.57}$$

Semnul minus în relația de mai sus provine din faptul că scindarea în cîmp tetraedric este inversă celei din cîmp octaedric. Se poate trage concluzia că Δ_{tetr} este mai mic decît Δ_{oct} de $\frac{4}{9}$ ori.

Se cunosc cîțiva derivați tetraedrici ai Ti(III). Astfel triclorura de titan dizolvată în LiCl/KCl topită are o bandă la 13 000 cm^{-1} și un umăr la 10 000 cm^{-1} la 400°C care se atribuie ionului $(TiCl_6)^{3-}$. Pe măsură ce temperatura se urcă este clar că echilibrul:

$$[TiCl_6]^{3-} \rightleftarrows [TiCl_4]^- + 2Cl^-$$

se deplasează spre dreapta*. Spectrul $TiCl_3$ dizolvat în $CsGaCl_4$ la 750°C constă din două benzi la 6 000 și 8 000 cm^{-1} care sînt atribuite ionului tetraedric $[TiCl_4]^-$ distorsat.

5.1.2. Combinații complexe cu simetrie D_{4h} și configurație $(3d)^1$

Un compus cu simetrie mai mică decît cei octaedrici, este de exemplu $[Ti(SCN)_2Cl_4]^{3-}$ *trans*. Acest ion complex este un pseudooctaedru. Reprezentarea $\Gamma_{(3d)}$ se va reduce după reprezentările ireductibile ale grupului D_{4h} (tabelul 32).

Pentru aceasta este suficient să se ia caracterele operațiilor de simetrie comune grupurilor O_h și D_{4h}. Se obține în acest caz tabelul 33 de caractere al reprezentărilor reductibile.

Reducerea acestor reprezentări după reprezentările ireductibile ale grupului D_{4h}, duce la următoarea relație:

$$\Gamma_{(3d)} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g \quad (D_{4h}). \tag{5.58}$$

Atribuirea celor cinci funcții proprii $3d$, reprezentărilor ireductibile se vede din tabelul de caractere (v. tab. 33).

---

* D. M. Gwen, R. Mc Beth. Proc 7 th ICCC Stockholm p. 23.

Tabelul 32

Sistemul de caractere şi reprezentările ireductibile ale grupului D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

Tabelul 33

Tabelul de caractere al bazei Γ_{3d} în cîmp de simetrie D_{4h}

S	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	iE	$2iC_4$	iC_2^z	$i2C_2$	$2iC_2'$
$\Gamma(3d)$	5	−1	1	1	1	5	−1	1	1	1

Liganzii 2, 3, 4 şi 5 rămîn nealteraţi ca şi în cazul octaedric pe cînd liganzii 1, şi 6 au altă „forţă", adică un alt R, altă polarizabilitate şi deci valori diferite pentru $G(K)$. Cele patru rădăcini ale problemei seculare devin:

$$E(A_{1g})=4G(0)+2G'(0)-\frac{4}{7}G(2)+\frac{4}{7}G'(2)+\frac{3}{7}G(4)+\frac{4}{7}G'(4) \tag{5.59}$$

$$E(B_{1g})=4G(0)+2G'(0)+\frac{4}{7}G(2)-\frac{4}{7}G'(2)+\frac{19}{21}G(4)+\frac{2}{21}G'(4), \tag{5.60}$$

$$E(B_{2g})=4G(0)+2G'(0)+\frac{4}{7}G(2)-\frac{4}{7}G'(2)-\frac{16}{21}G(4)+\frac{2}{21}G'(4), \tag{5.61}$$

$$E(E_g)=4G(0)+2G'(0)-\frac{2}{7}G(2)+\frac{2}{7}G'(2)-\frac{2}{7}G(4)-\frac{8}{21}G'(4). \tag{5.62}$$

În consecinţă nivelul energetic de cinci ori degenerat în ionul liber se scindează într-un cîmp de simetrie D_{4h} în patru subnivele dintre care numai unul este dublu degenerat.

Reprezentarea calitativă a rezultatelor obţinute pentru configuraţia $(3d)^1$ se poate ilustra prin graficul din figura 29.

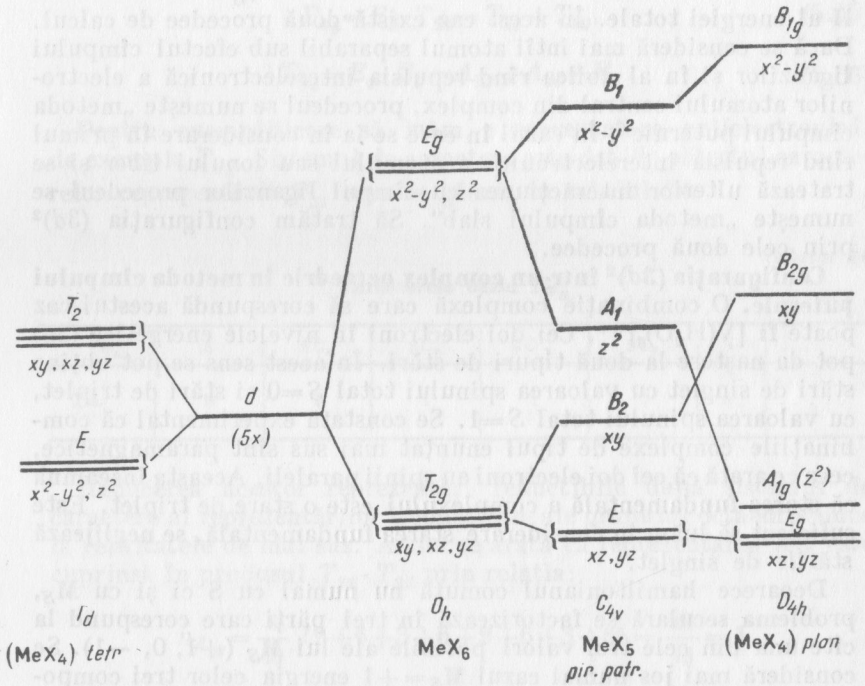


Fig. 29 Scindarea nivelului cu configuraţia electronică $(3d)^1$ în cîmpuri de diferite simetrii.

Se poate trage concluzia din acest grafic că cu cît este mai săracă simetria grupului căruia îi aparţine complexul, cu atît mai profundă este scindarea nivelului ionului liber. Cu alte cuvinte complecşii cu o simetrie redusă, au un număr mai mare de subnivele între care pot avea loc tranziţii electronice, numărul de benzi, complexitatea spectrelor este mai mare la aceşti compuşi.

5.2. COMBINAŢII COMPLEXE CU IONI CENTRALI CARE POSEDA CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ $(3d)^2$

Pentru ioni centrali cu configuraţii electronice ($3d$) polielectronice (d^n cu $n \neq 0, 1, 9, 10$) este necesar să se ia în considerare repulsia electronilor între ei, adică termenul $\sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$ din operatorul **H** al energiei totale. În acest caz există două procedee de calcul. Dacă se consideră mai întîi atomul separabil sub efectul cîmpului liganzilor şi în al doilea rînd repulsia interelectronică a electronilor atomului central din complex, procedeul se numeşte „metoda cîmpului puternic". În cazul în care se ia în considerare în primul rînd repulsia interelectronică a atomului sau ionului liber şi se tratează ulterior interacţiunea cu cîmpul liganzilor procedeul se numeşte „metoda cîmpului slab". Să tratăm configuraţia $(3d)^2$ prin cele două procedee.

Configuraţia $(3d)^2$ într-un complex octaedric în metoda cîmpului puternic. O combinaţie complexă care să corespundă acestui caz poate fi $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Cei doi electroni în nivelele energetice ($3d$) pot da naştere la două tipuri de stări. În acest sens se pot obţine stări de singlet cu valoarea spinului total $S=0$ şi stări de triplet, cu valoarea spinului total $S=1$. Se constată experimental că combinaţiile complexe de tipul enunţat mai sus sînt paramagnetice, ceea ce arată că cei doi electroni au spinii paraleli. Aceasta înseamnă că starea fundamentală a complexului este o stare de triplet. Este suficient să luăm în considerare starea fundamentală, se neglijează stările de singlet.

Deoarece hamiltonianul comută nu numai cu **S** ci şi cu $\mathbf{M}_S$, problema seculară se factorizează în trei părţi care corespund la cîte una din cele trei valori posibile ale lui $\mathbf{M}_S$ $(+1, 0, -1)$. Se consideră mai jos numai cazul $\mathbf{M}_S = +1$ energia celor trei componente este egală, deoarece hamiltonianul nu acţionează asupra coordonatei de spin.

Cu doi electroni care ocupă nivelele energetice T_{2g} şi E_g se pot realiza trei configuraţii (fig. 30).

$$\Gamma_{\varphi_a} = (t_{2g})^2,$$
$$\Gamma_{\varphi_b} = (t_{2g})(e_g), \qquad (5.63)$$
$$\Gamma_{\varphi_c} = (e_g)^2.$$

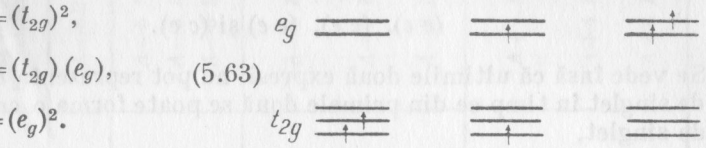


Fig. 30 Configuraţii de triplet.

Reprezentările ireductibile care corespund acestor configuraţii se obţin multiplicînd reprezentările ireductibile după cum urmează:

$$\Gamma_{\varphi_a} = T_{2g} \cdot T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}, \qquad (5.64)$$

$$\Gamma_{\varphi_b} = E_g \; T_{2g} = T_{1g} + T_{2g}, \qquad (5.65)$$

$$\Gamma_{\varphi_c} = E_g \cdot E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g. \qquad (5.66)$$

Pentru exemplificare să luăm o reprezentare polielectronică, de exemplu Γ_{φ_a}. Sistemul de caractere este dat de pătratul caracterelor reprezentării T_{2g} care se găsesc în tabelul 34.

Tabelul 34

Caracterele bazei Γ_{φ_a}

Γ_{φ_a}	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C'_2$	$8C_3$	i	.....
$\chi =$	9	1	1	1	0	9	.....

Reducerea acestor reprezentări reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric duce la rezultatele de mai sus. Astfel se arată că reprezentarea A_{1g} este cuprinsă în produsul $T_{2g} \cdot T_{2g}$ prin relaţia:

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{48}(9+6+3+6+9+6+3+6) = \frac{48}{48} = 1.$$

Nu toate reprezentările ireductibile care apar în relaţiile (5.64–5.66) pot fi realizate ca stări de triplet. Astfel $(e_g)^2$ se poate realiza

în patru feluri, deoarece există patru moduri de a combina două cîte două funcţiile proprii e_g notate cu e şi c:

$$(e\,c),\ (c\,e),\ (e\,e) \text{ şi } (c\,c). \tag{5.67}$$

Se vede însă că ultimile două expresii nu pot reprezenta decît stări de singlet în timp ce din primele două se poate forma o combinaţie de singlet,

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\,[e^+c^-)-(e^-c^+)] = {}^1\Gamma(A_{1g}), \tag{5.68}$$

şi una de triplet:

$$(e^+c^+),\quad \sqrt{\frac{1}{2}}\,[e^+c^-)+(e^-c^+)] \text{ şi } (e^-c^-). \tag{5.69}$$

Aceste funcţii produs corespund unui triplet ${}^3\Gamma(A_{2g})$. Dintre acestea interesează numai (e^+c^+) care corespunde la $M_S=1$ pentru motivele expuse mai sus. Se zice în mod intuitiv că există un singur mod de a umple cei doi orbitali monoelectronici e_g cu doi electroni, dacă aceştia au spin egal.

Analog configuraţia $(t_{2g})^2$ dă o singură componentă ireductibilă ${}^3T_{1g}$, deoarece există trei moduri de a dispune doi electroni cu spin egal într-un grup de trei orbitale degenerate şi aceste trei moduri formează împreună unica reprezentare ireductibilă.

Cei doi termeni T_{1g} şi T_{2g} care derivă din configuraţia $(t_{2g})^1(e_g)^1$ pot fi ambii stări de triplet.

Funcţiile proprii care rezultă şi energiile respective sînt date în tabelul 35.

Prin determinarea elementelor de matrice diagonale problema este aproape rezolvată. Un singur element de matrice nediagonal rămîne diferit de zero şi anume cel între ${}^3T_{1g}\ [(t_{2g})^2]$ şi ${}^3T_{1g}\ [t_{2g}\cdot e]$. Acesta are valoarea $(a^+b^+, \sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}}\ c^+d^+) = -6B$.

Se observă că între stările ${}^3T_{1g}\ (t_{2g})^2$ şi ${}^3T_{1g}\ [t_{2g}\cdot e_g]$ apare o interacţie de configuraţie. Valorile definitive ale energiei celor două nivele se obţin numai după rezolvarea ecuaţiei seculare care descrie interacţia de configuraţie între cele două stări:

$$\begin{array}{c|cc|} & (a^+b^+) & (c^+d^+) \\ \hline (a^+b^+) & -0{,}8\Delta + A - 5\,B - E & -6\,B \\ (c^+d^+) & -6\,B & 0{,}2\Delta + A + 4B - E \\ \hline \end{array} = 0 \tag{5.70}$$

Tabelul 35

Funcţiile proprii şi energiile configuraţiei $(3d)^2$

Configuraţia de aproximaţie zero	$\varphi(\gamma_i)$	Componente ireductibile	$\psi(\Gamma_i)$	Energia de aproximaţie zero	Elementele diagonale ale energiei de repulsie interelectronică
$(e_g)^2$	(e^+c^+)	${}^3A_{2g}$	(e^+c^+)	$1{,}2\,\Delta$	$A-8B$
$(t_{2g})^2$	(a^+b^+)	${}^3T_{1g}$	(a^+b^+)	$-0{,}8\,\Delta$	$A-5\,B$
	(a^+d^+)		(a^+d^+)	$-0{,}8\,\Delta$	$A-5\,B$
	(b^+d^+)		(b^+d^+)	$-0{,}8\,\Delta$	$A-5\,B$
$(t_{2g})\,(e_g)$	(a^+e^+)	${}^3T_{2g}$	$-\frac{1}{2}(a^+e^+)+\frac{3}{2}(a^+c^+)$	$+0{,}2\,\Delta$	$A-8\,B$
	(a^+c^+)		$\frac{1}{2}(b^+e^+)+\frac{3}{2}(b^+c^+)$	$+0{,}2\,\Delta$	$A-8\,B$
	(b^+e^+)		(d^+e^+)	$+0{,}2\,\Delta$	$A-8\,B$
	(b^+c^+)	${}^3T_{1g}$	$\frac{3}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)$	$+0{,}2\,\Delta$	$A+4\,B$
	(d^+e^+)		$\frac{3}{2}(b^+e^+)-\frac{1}{2}(b^+c^+)$	$+0{,}2\,\Delta$	$A+4\,B$
	(d^+c^+)		d^+e^+	$+0{,}2\,\Delta$	$A+4\,B$

Dacă se ia $B=700$ cm^{-1} (861 cm^{-1} în ionul liber) și $\Delta=18\,000$ cm^{-1} se poate prevedea pentru configurația $(3d)^2$ în stare de triplet următoarea succesiune de nivele energetice (fig. 31).

Un alt mod de a reprezenta cele de mai sus se poate observa în schema din figura 32. Pe baza acestei scheme se poate prevedea că spectrul în vizibil al complecșilor de tipul $[V(H_2O)_6]^{3+}$ conține trei benzi. În realitate se observă mai ușor două benzi ale acestor complecși și a treia mai greu.

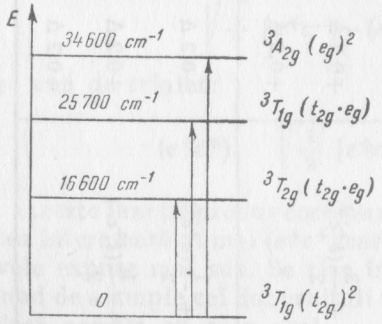


Fig. 31 Succesiunea componentelor de triplet ale configurației $(3d)^2$ în cîmp octaedric.

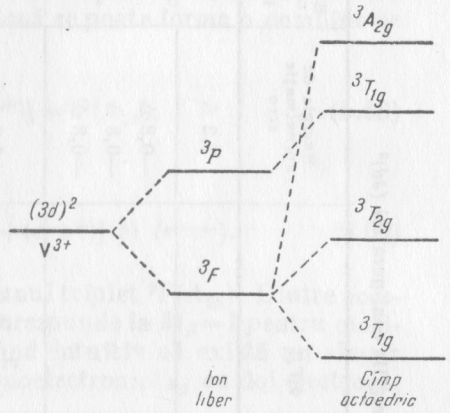


Fig. 32 Scindarea termenilor de triplet ai configurației $(3d)^2$ în cîmp octaedric.

Benzile de absorbție ale principalelor combinații complexe hexacoordinate ale V(III) sînt date în tabelul 36.

Absorbția $^3T_{1g}\rightarrow{}^3T_{1g}(^3P)$ a ionului $[V(NCS)_6]^{3-}$ la 24 000 cm^{-1} avînd o mare intensitate $E=7\,200$ l cm^{-1} mol^{-1} este probabil o bandă cu transfer de sarcină (v. p. 293). Spectrul de absorbție al $[VCl_6]^{3-}$octaedric în eutecticul LiCl/KCl la 400°C este dat în figura 33.

Pentru lămurirea unor date din tabelul 35 să calculăm cîteva exemple.

Calculul energiei de aproximație zero. Energia de aproximație zero se calculează după următorul procedeu aplicat la configurația $(t_{2g})^2$. Se ține seama de valorile energiei celor două subnivele T_{2g} și E_g:

$$E(T_{2g})=6\,G(0)-\frac{2}{3}G(4),$$

$$E(E_g)=6\,G(0)+G(4).$$

Tabelul 36

Spectrele de absorbție ale complecșilor octaedrici ai V(III)

Compus	$^3T_{1g}\rightarrow{}^3T_{2g}$	$^3T_{1g}\rightarrow{}^3T_{1g}(^3P)$	Δ	B	Bibliografie
$[V(H_2O)_6]^{3+}$ (alaun)	17 800	25 700	19 000	614	1
$[VF_6]^{3-}$	14 800	23 000	16 100	627	2
$[VCl_6]^{3-}$	11 000	18 020	12 000	536	
$[V(CN)_6]^{3-}$	22 200	28 600	23 850	550	3
$[V(NCS)_6]^{3-}$	16 700	24 000			4

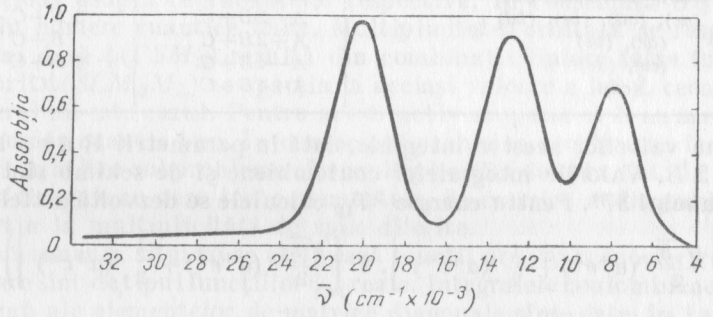


Fig. 33 Spectrul de absorbție al $(VCl_6)^{3-}$.

Nu se ține seama de 6 $G(0)$ care dispare cînd se face diferența între nivele. Deoarece am notat diferența dintre nivele cu Δ, rezultă că $G\,(4)=+0{,}6\Delta$ iar $-\frac{2}{3}G\,(4)=-0{,}4\Delta$. În acest caz energia de aproximație zero a configurației $(t_{2g})^2$ este:

$$E(t_{2g})^2=2(-0{,}4)\Delta=-0{,}8\Delta.$$

1. L. E. Orgel. J. Chem. Soc. 4756(1952)
2. C. J. Ballhausen, F. Winther. Acta Chem. Scand. 13, 1729(1959).
3. J. R. Perumareddi, A. W. Adamson, A. D. Liehr. J. Am. Chem. Soc. 85(1963).
4. C. K. Jörgensen. *Absorption Spectra and Chemical Bonding* Pergamon Press Oxford 1962.

Coeficientul doi provine din faptul că există doi electroni în configurație.

Calculul energiei de repulsie interelectronică. Se ia în considerare funcția (a^+d^+). În conformitate cu capitolul 3 se calculează valoarea unei integrale coulombiene:

$$(a^+d^+,\ \mathbf{V}\ a^+d^+)=A-2\ B+C$$

și o integrală de schimb:

$$(a^+d^+,\ \mathbf{V}\ d^+a^+)=-3\ B-C.$$

Tabelul 37

Valorile unor integrale coulombiene și de schimb

Cuplaj (xy)	$C=\left(xy, \sum \frac{1}{r_{ij}}\ xy\right)$	$A=\left(xy, \sum \frac{1}{r_{ij}}\ yx\right)$
(aa), (bb), (cc), (dd), (ee)	$A+4B+3\ C$	—
(ab), (ac), (ad), (bc), (bd)	$A-2B+C$	$3\ B+C$
(ae), (be)	$A+2B+C$	$B+C$
(ce), (de)	$A-4B+C$	$4\ B+C$
(cd)	$A+4B+C$	C

Suma valorilor acestor integrale, dată în parametrii R a c a h este $A-5\ B$. Valorile integralelor coulombiene și de schimb sînt date în tabelul 37*. Pentru energia $^3T_{1g}$ calculele se dezvoltă astfel:

$$\left(\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\ (a^+e^+)+\frac{1}{2}\ (a^+c^+)\right],\mathbf{V}\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\ (a^+e^+)+\frac{1}{2}\ (a^+c^+)\right]\right)=$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}\ (a^+e^+,\mathbf{V}a^+e^+)+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{2}\ (a^+e^+,\ \mathbf{V}\ a^+c^+)+$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{2}\left(\ a^+c^+,\mathbf{V}a^+e^+\ \right)+\frac{1}{4}\ (a^+c^+,\ \mathbf{V}\ a^+c^+)+\frac{3}{4}\ (a^+e^+,\ \mathbf{V}e^+a^+)+$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{4}\ (a^+e^+,\ \mathbf{V}\ c^+a^+)+\frac{\sqrt{3}}{4}\ (a^+c^+,\ \mathbf{V}\ e^+a^+)+\frac{1}{4}\ (a^+c^+,\mathbf{V}\ c^+a^+)=$$

$$=\frac{3}{4}\ (A+2\ B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}\ 2B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}\ 2\ B\sqrt{3}+\frac{1}{4}\ (A-2\ B+C)-$$

$$-\frac{3}{4}(B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}\ B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}\ B\sqrt{3}-\frac{1}{4}\ (3\ B+C)=A-4\ B.$$

* J. S. G r i f f i t h. *The Theory of Transition — metal ions.* Cambridge University Press 1961.

Configurația $(3d^2)$ într-un complex octaedric în metoda cîmpului slab. În metoda cîmpului slab se descrie sistemul cu funcțiile proprii monoelectronice ψ_n apoi se face să acționeze perturbația datorită repulsiei interelectronice și se construesc termenii cuplajului R u s s e l l - S a u n d e r s și funcțiile proprii $\psi\ (SLM_SM_L)$. Asupra acestor termeni acționează perturbația datorită cîmpului liganzilor folosind ca operator $\sum_{i,l}\frac{1}{r_{i,l}}$ care acționează asupra bazei $\psi\ (SLM_SM_L)$. Cu ajutorul unor transformări liniare, baza $\psi(SLM_SM_L)$ se transformă într-o altă bază $\psi(\Gamma SM_S)$. Aceste ultime funcții proprii induc baze deja reduse pentru reprezentarea grupului de simetrie al complexului. În acest caz elementele de matrice nediagonale între funcții proprii ce aparțin la reprezentări ireductibile diferite sînt egale cu zero. Multiplicitatea de spin rămîne bine definită deoarece hamiltonianul comută cu operatorii de spin, fără a acționa asupra coordonatelor respective. În consecință S și M_S rămîn numere cuantice bune. Multiplicitatea orbitală se respectă numai dacă $\psi(\Gamma SM_S)$ rezultă din combinații liniare între funcții proprii $\psi(SLM_SM_L)$ ce aparțin la aceiași valoare a lui L ceeace în general nu este cazul. Pentru acest motiv se spune că L nu mai este un număr cuantic bun. În consecință problema seculară se factorizează în atîtea subprobleme cîte multiplicități de spin sînt. În acest caz sînt egale cu zero toate elementele de matrice nediagonale ce aparțin la multiplicități de spin diferite.

În asemenea situații se utilizează funcții proprii monoelectronice γ_i care sînt de tipul funcțiilor ψ_{nl} reale. Integralele coulombiene și de schimb ale elementelor de matrice diagonale sînt date în tabelul 37 pentru cuplaje de doi electroni d care ocupă funcțiile proprii reale a, b, c, d, e. Rezultatul integrărilor asupra părții radiale se poate exprima în funcție de parametrii F^0, F^2 și F^4 sau în funcție de parametrii $F_0=F^0$, $F_2=F^2/49$ și $F_4=F^4/441$. De asemenea acest rezultat se mai poate exprima în funcție de parametrii R a c a h* A, B și C care sînt combinații liniare ale primilor: $A=F_0-49\ F_4$, $B=F_2-5\ F_4$ și $C=35\ F_4$. Acești parametrii simplifică expresiile elementelor de matrice.

Efectul nefelauxetic. Parametrii de repulsie interelectronică F_0, F_2, F_4 sau A, B și C sînt mai mici pentru ionii complecși decît pentru ionii liberi. Această micșorare poate merge pînă la 50%. Acest efect se numește efectul nefelauxetic, și arată că legătura coordina-

* G. R a c a h. Phys. Rev, (1942—1955).

tivă nu este pur ionică ci prezintă un caracter covalent. În consecinţă electronii d ai ionului central se suprapun în parte pe grupele liganzilor şi deci în medie sînt mai indepărtaţi de ionul central în complecşi decît în ionii liberi. Aceasta înseamnă că aceşti electroni d ai ionului central se suprapun mai puţin între ei în ionii complecşi şi prin urmare se resping mai puţin de aceea parametrii de repulsie interelectronică sînt mai mici.

Calcul calitativ. Comportarea termenilor cuplajului Russell-Saunders într-un cîmp de liganzi de o anumită simetrie se studiază admiţînd că un grup de funcţii proprii polielectronice care corespund unui termen ^{2S+1}L, are aceleaşi proprietăţi de simetrie ca şi un grup de funcţii monoelectronice ce aparţin la o valoare l dacă $l=L$.

În acest sens se calculează cu ajutorul formulei (4—43) schema de reducere a funcţiilor proprii atomice ψ_{nl} care sînt puteri de ordinul l ale coordonatelor carteziene. Rezultatul respectiv este acelaşi ca şi calculul de reducere al funcţiilor proprii polielectronice ce posedă aceiaşi valoare a lui L.

Pentru un compus octaedric (O_h) scindarea termenilor L ai cuplajului Russell-Saunders este redată în tabelul 38.

Tabelul 38

Scindarea unor termeni spectrali în cîmp octaedric

Termen	Componente
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	E_g+T_{2g}
F	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$
G	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$

Calcul cantitativ. Configuraţia $(3\,d)^2$ este constituită din punct de vedere al metodei cîmpului slab din 45 de funcţii proprii $\psi(SLM_SM_L)$ care aparţin termenilor ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, şi ^1S.

Limitîndu-se discuţia numai la termenii de triplet cu $S=1$ şi dintre componentele lor numai la cele care au $M_S=+1$ se iau în considerare 10 funcţii proprii $\psi(SLM_SL_L)$ din tabelul 39.

Produsele de reducere ale celor doi termeni de triplet ^3F şi ^3P, combinaţiile liniare care formează baze reduse, energia de interacţiune interelectronică a cuplajului Russell-Saunders şi elementele diagonale ale energiei de perturbare a cîmpului liganzilor, sînt date în tabelul 40.

Tabelul 39

Funcţii proprii ($S\ L\ M_S\ M_L$) ale termenilor de triplet ai configuraţiei $(3d)^2$

^3F:

$(1313)=(2^+\ 1^+)$

$(1312)=(2^+\ 0^+)$

$(1311)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,(1^+0^+)+\sqrt{\frac{3}{5}}\,(2^+-1^+)$

$(1310)=\sqrt{\frac{4}{5}}\,(1^+-1^+)+\sqrt{\frac{1}{5}}\,(2^+-2^+)$

$(131-1)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,(0^+-1^+)+\sqrt{\frac{3}{5}}\,(1^+-2^+)$

$(131-2)=(0^+-2^+)$

$(131-3)=(-1^+-2^+)$

$(1303)=\sqrt{1/2}\,[(2^+1^-)+(2-1^+)]$

$(1302)=\sqrt{1/2}\,[(2^+0^-)+(2-0^+)]$

$(1301)=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(1^+0^-)+(1^-0^+)]+\sqrt{\frac{3}{10}}\,[(2^+-1^-)+(2^--1^+)]$

$(1300)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,[(1^+-1^-)+(1^--1^+)]+\sqrt{\frac{1}{10}}\,[(2^+-2^-)+(2^--2^+)]$

$(130-1)=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(0^+-1^-)+(0^--1^+)]+\sqrt{\frac{3}{10}}\,[(1^+-2^-)+(1^--2^+)]$

$(130-2)=\sqrt{1/2}\,[(0^+-2^-)+(0^--2^+)]$

$(130-3)=\sqrt{1/2}\,[(-1^+-2^-)+(-1^--2^+)$

^3P:

$(1111)=-\sqrt{\frac{3}{5}}\,(1^+0^+)+\sqrt{\frac{2}{5}}\,(2^+-1^+)$

$(1110)=+\sqrt{\frac{4}{5}}\,(2^+-2^+)-\sqrt{\frac{1}{5}}\,(1^+-1^+)$

$(111-1)=+\sqrt{\frac{2}{5}}\,(1^+-2^+)-\sqrt{\frac{3}{5}}\,(0^+-1^+)$

$(1101)=-\sqrt{\frac{3}{10}}\,[(1^+0^-)+(1^-0^+)]+\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(2^--1^+)+(2^+-1^-)]$

$(1100)=\sqrt{\frac{1}{10}}\,[(1^+-1^-)+(1^--1^+)]-\sqrt{\frac{2}{5}}\,[(2^+-2^-)+(2^--2^+)]$

$(110-1)=-\sqrt{\frac{3}{10}}\,[(0^+-1^-)+(0^--1^+)]+\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(1^--2^+)+(1^+-2^-)]$

Tabelul 40

Funcţiile proprii $\psi(\Gamma S M_S)$ şi energia componentelor de triplet ale configuraţiei $(3d)^2$

Termen	Γ	$\psi(\Gamma S M_S)$	$\varepsilon.r.i.$ $^3F=0$	$(2\|V\|2))$	$(1_1\|V\|1)$	$(0\|V\|0)$	$(2\|V\|-2)$	$\Delta E(c.l.)$
^3F	$^3A_{2g}$	$\varphi_1=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(1312)-(131-2)]$	0	1	0	1	1	$+1{,}2\,\Delta$
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}[(1312)+(131-2)]$	0	1	0	1	-1	$+0{,}2\,\Delta$
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_3=\sqrt{\frac{3}{16}}[(1313)+(131-3)]-\sqrt{\frac{5}{16}}[(1311)+(131-1)]$	0	3/4	1	1/4	3/4	$+0{,}2\,\Delta$
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_4=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[(1313)-(131-3)]+\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(1311)-(131-1)]$	0	3/4	1	1/4	3/4	$+0{,}2\,\Delta$
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_5=(1310)$	0	2/5	8/5	0	0	$-0{,}6\,\Delta$
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_6=\sqrt{\frac{5}{16}}[1313)+(131-3)]+\sqrt{\frac{3}{16}}[(1311)+(131-1)]$	0	17/20	1	3/20	$-3/4$	$-0{,}6\,\Delta$
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_7=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(1313)-(131-3)]-\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[(1311)-(131-1)]$	0	17/20	1	3/20	$-3/4$	$-0{,}6\,\Delta$
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_1'=\sqrt{\frac{1}{2}}[(1111)+(111-1)]$	$+15B$	2/5	1	3/5	0	0
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_2=(1110)$	$+15B$	8/5	2/5	0	0	0
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(1111)-(111-1)]$	$+15B$	2/5	1	3/5	0	0

Se observă în tabelul 40 combinaţiile liniare între funcţiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ cu aceiaşi valoare a lui L care formează funcţiile proprii $\psi(\Gamma SM_S)$. Ultimile funcţii induc baze reduse pentru reprezentările ireductibile ale grupului în studiu. Dacă s-ar fi folosit funcţiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ nu am fi obţinut elemente de matrice nediagonale egale cu zero între funcţii proprii ce aparţineau la reprezentări ireductibile diferite. Datele coloanei energiei de repulsie interelectronică (*e. r. i*) şi ale coloanei $\Delta E(c, l)$ nu rezolvă complet problema obţinerii energiilor termenilor în care se scindează ^3F şi ^3P în cîmpul liganzilor de simetrie octaedrică.

Este necesar să se mai rezolve o problemă de interacţiune între termenii $T_{1g}(^3F)$ şi $T_{1g}(^3P)$. Această problemă cere calculul unui singur element de matrice nediagonal:

$$\begin{vmatrix} {}^3T_{1g}(^3F) & -0{,}6\Delta-E & 0{,}4\Delta \\ {}^3T_{1g}(^3P) & 0{,}4\Delta & (^3P-{}^3F)-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (5.71)$$

$(\pi_1, \mathbf{V}_S\varphi_6)=(\pi_2, \mathbf{V}_S\varphi_5)=(\pi_3, \mathbf{V}_S\varphi_7)=0{,}4\Delta$.

Considerăm valoarea lui $\Delta=18\,000\ \text{cm}^{-1}$ şi $B=700\ \text{cm}^{-1}$. Se obţin valorile energiei pentru cele patru stări care rezultă din scindarea termenilor ^3F şi ^3P, conţinuţi în tabelul 41. Cu excepţia unei deplasări a scalei energiilor, aceste date reeditează pe cele obţinute prin metoda cîmpului puternic.

Tabelul 41

Valorile energiei componentelor de triplet

Termen	Valoarea energiei, cm^{-1}
$^3A_{2g}(^3F)$	21 600
$^3T_{1g}(^3F)$	—13 050
$^3T_{2g}(^3F)$	3 600
$^3T_{2g}(^3P)$	12 700

Pentru explicarea datelor concentrate mai sus se vor da cîteva exemple de calcul.

Calculul energiei ΔE a cîmpului liganzilor. Transformarea întegralelor monoelectronice în valori ale parametrului Δ se obţine după cum urmează. Se ţine seamă de figura 25. Se observă din această figură că $\frac{5}{3}G(4)=\Delta$ de unde $G(4)=\frac{3}{5}\Delta$. Ţinînd seamă de această relaţie, integralele monoelectronice devin:

$$(0|\mathbf{V}|0)=6\,G(0)+G(4)=6\,G(0)+\frac{3}{5}\Delta,$$

$$(1|\mathbf{V}|1)=6\ G(0)-\frac{2}{3}\ G(4)=6\ G(0)-\frac{2}{5}\Delta,$$

$$(-1|\mathbf{V}|-1)=(1|\mathbf{V}|1),$$

$$(2|\mathbf{V}|2)=6\ G(0)+\frac{1}{6}G(4)=6\ G(0)+\frac{1}{10}\Delta,$$

$$(-2|\mathbf{V}|-2)=(2|\mathbf{V}|2),$$

$$(2|\mathbf{V}|-2)=\frac{5}{6}\ G(4)=\frac{1}{2}\Delta.$$

Ţinînd seamă de aceste valori precum şi de rezultatele coloanelor 5, 6, 7, şi 8 din tabelul 40, se poate calcula valoarea $\Delta E_{(c,l)}$. ($^3A_{2g}$).

$$\Delta E_{cl}(^3A_{2g})=\frac{1}{10}\Delta+\frac{3}{5}\Delta+\frac{1}{2}\Delta=\left(\frac{1}{10}+\frac{3}{5}+\frac{1}{2}\right)\Delta=1{,}2\Delta.$$

Analog se obţin celelalte date ale ultimei coloane din tabelul 40.

Calculul energiei de repulsie interelectronică (*coloana 4*). Pentru calcularea energiei termenilor cuplajului Russell-Saunders a se vedea capitolul 3. Tripleţii configuraţiei $(3\ d)^2$ au energia dată de expresiile:

$$E(^3F)=F_0-8\ F_2-9\ F_4,$$

$$E(^3P)=F_0+7\ F_2-84\ F_4.$$

Dacă ^3F este luat ca bază a energiilor diferenţa $^3P-{}^3F$ are valoarea:

$$^3P-{}^3F=15\ F_2-75\ F_4.$$

Prin definiţie: $B=F_2-5\ F_4$. În consecinţă se obţine:

$$^3P-{}^3F=15\ B.$$

Calculul valorilor integralelor monoelectronice (*coloana 5—8*). Să se calculeze de exemplu integrala $(\varphi_5, \mathbf{V}\ \varphi_5)$:

$$(\varphi_5, \mathbf{V}\ \varphi_5)=(\psi(1310), \mathbf{V}\ \psi(1310))=\left(\left[\sqrt{\frac{4}{5}}\ (1^+-1^+)+\right.\right.$$

$$\left.+\sqrt{\frac{1}{5}}\ (2^+-2^-)\right], \mathbf{V}\left[\sqrt{\frac{4}{5}}\ (1^+-1^+)+\sqrt{\frac{1}{5}}\ (2^+-2^-)\right]\Bigg);$$

$$\frac{4}{5}((1^+-1^+), \mathbf{V}\ (1^+-1^+))=\frac{4}{5}\ (1|\mathbf{V}|1)+\frac{4}{5}\ (-1|\mathbf{V}|-1);$$

$$\frac{1}{5}[(2^+-2^-), \mathbf{V}(2^+-2^-)]=\frac{1}{5}\ (2|\mathbf{V}|2)+\frac{1}{5}\ (-2|\mathbf{V}|-2);$$

$$\frac{2}{5}[(1^+-1^+), \mathbf{V}\ (2^+-2^-)]=\frac{2}{5}\ (1|\mathbf{V}|2)+\frac{2}{5}\ (-1|\mathbf{V}|-2);$$

$$\frac{2}{5}[(2^+-2^-), \mathbf{V}\ (1^+-1^+)]=\frac{2}{5}\ (2|\mathbf{V}|1)+\frac{2}{5}\ (-2|\mathbf{V}|-1).$$

O serie dintre aceste integrale sînt nule pentru motivele văzute la configuraţia $(3\ d)^1$. Rămîn diferite de zero integralele:

$$\frac{4}{5}\ (1|\mathbf{V}|1)+\frac{4}{5}\ (1|\mathbf{V}|1)+\frac{1}{5}\ (2|\mathbf{V}|2)+\frac{1}{5}\ (2|\mathbf{V}|2)=\frac{8}{5}\ (1|\mathbf{V}|1)+$$

$$+\frac{2}{5}\ (2|\mathbf{V}|2).$$

Coeficienţii acestor integrale se găsesc în coloanele respective. Restul datelor din coloanele 5—8 se calculează în mod analog.

Concluzii. Rezultatele obţinute prin metoda cîmpului slab, sînt identice cu cele ale metodei cîmpului puternic. Schema metodei cîmpului slab este următoarea. Atomul separabil tratat cu funcţiile ψ_{nlm}, atomul polielectronic tratat cu funcţiile polielectronice produs ψ_i, apoi tratarea repulsiei interelectronice cu ajutorul funcţiilor $\psi(SLM_SM_L)$ care furnizează termenii cuplajului Russell-Saunders şi în sfîrşit luarea în considerare a cîmpului liganzilor (atom în complex) care se tratează cu funcţiile $\psi(\Gamma SM_S)$.

Metoda cîmpului puternic se poate dezvolta după schema: atomul separabil tratat cu funcţiile ψ_{nl}, atomul separabil sub efectul cîmpului liganzilor tratat cu funcţiile $\varphi(\gamma_i)$ şi în sfîrşit se ia în considerare repulsia interelectronică a electronilor din atomul în complex care se tratează cu funcţiile $\Gamma(\gamma_i)$.

Alegerea uneia dintre metode depinde de mărimea interacţiei de repulsie interelectronică în raport cu interacţia datorită cîmpului liganzilor. Perturbaţia care se consideră mai puternică se ia în considerare în primul rînd. În capitolul de teorie a cîmpului liganzilor se ratează numai intervenţia cîmpului liganzilor deoarece celelalte interacţiuni care se referă la probleme de spectroscopie atomică se consideră cunoscute pe baza capitolelor anterioare.

Configuraţia $(3\ d)^2$ este proprie pentru Ti (II), V(III), Cr (IV), Mo (IV), Mn (V), şi Fe(VI). Interesant de remarcat este spectrul de absorbţie al $[MoCl_6]^{2-}$. În spectrul acestei substanţe se observă o

bandă de absorbție la 22 200 cm^{-1} atribuită tranziției $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. A două bandă de absorbție apare la 25 800 cm^{-1} și a fost atribuită tranziției $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$. Benzile de absorbție de la 28 400, 33 900, 36 700 și 41 300 cm^{-1} se consideră a fi benzi cu transfer de sarcină*.

5.3. CONFIGURAȚIA $(3d)^3$ ÎN CÎMPUL LIGANZILOR DE SIMETRIE OCTAEDRICĂ

Metoda cîmpului slab. Se știe că scopul calculului care se referă la repulsia interelectronică a unei configurații $(3\ d)^n$ este de a ne furniza termenii spectroscopici și energiile lor sau cu alte cuvinte termenii cuplajului Russell-Saunders.

În acest caz din funcțiile proprii produs se formează combinații liniare care sînt funcții proprii nu numai pentru M, M_L și M_S ci și pentru momentele cantității de mișcare orbitale și de spin L și S pentru valorile proprii $L(L+1)\hbar^2$ și $S(S+1)\hbar^2$ ale pătratelor modulelor lor.

Rezultă astfel termenii ^{2S+1}L în cuplaj perfect L, S care reprezintă energii diferite ce provin dintr-un nivel energetic, degenerat al configurației $(3\ d)^n$. Aceste energii se exprimă prin combinațiile liniare ale integralelor de schimb și coulombiene sub forma unor parametrii notați F_K sau $G(K)$ după E. U. Condon și G. H. Shortley** și prin A, B și C după Racah. Pentru al doilea calcul de perturbație s-ar putea folosi ca baze de funcții proprii funcțiile $\psi(SLM_SM_L)$ și operatorul de perturbație $\frac{1}{r_{il}}$ dezvoltat după formula cunoscută. Este însă indicată o bază de funcții proprii care să inducă reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie căruia aparține complexul examinat. Aceasta se obține transformînd baza formată de funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ în combinații liniare (transformare de afinitate) $\psi(\Gamma SM_S)$. Cu noua bază toate elementele de matrice nediagonale între funcții proprii ce aparțin la reprezentări diverse sînt nule, adică determinantul secular rezultă factorizat. Se obțin atîția minori cîte reprezentări ireductibile compun reprezentarea totală indusă de baza completă de funcții proprii.

---

* S. M. Horner, S. Y. Tyree Jr. Inorg. Chem. 2,568 (1963).

** E. U. Condon și G. H. Shortley. *Theory of atomic spectra.* Cambridge at the University Press 1959.

Reducerea reprezentării totale, definește calitativ sistemul de termeni, adică numărul și tipul de subnivele energetice. Această reducere se poate face observînd faptul că proprietățile de transformare a unei baze de funcții proprii polielectronice $\psi(SLM_SM_L)$ sînt egale (afară de inversie) cu cele ale unei baze de funcții proprii monoelectronice cu aceiași valoare a lui l.

Astfel de exemplu dorind să se caute componentele ireductibile ale seriei de șapte funcții proprii polielectronice ce aparțin la o stare $^3F(L=3)$, chiar dacă în realitate sînt formate din funcții proprii monoelectronice d, va fi de ajuns să se calculeze reducerea unei baze de șapte orbitale atomice $f(l=3)$. Combinațiile liniare ce permit atribuirea funcțiilor proprii la fiecare reprezentare ireductibilă sînt aceleași în cele două cazuri.

Elementele de matrice, cu care se calculează cantitativ energia sînt formate din termeni de tipul:

$$H_{ij} = \int \pi\psi_i, \mathbf{V}\, \pi\psi_j \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 \ldots \tag{5.72}$$

unde $\pi\psi_{i,j}$ reprezintă o funcție proprie de tipul:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{\mathbf{P}} \mathbf{P}\, (\psi_1\psi_2\, \psi_3 \ldots\ldots \psi_N). \tag{5.73}$$

Aceste integrale se pot reduce la o sumă de integrale monoelectronice de tipul $\int_i \psi^*_{3d}, \mathbf{V}\, \psi_{3d}\, d\tau_i$ care sînt ușor calculabile. Operatorul $\mathbf{V}$ conține o sumă de termeni dintre care fiecare acționează asupra coordonatelor unui singur electron.

Pentru rezolvarea integralelor H_{ij} se amintesc regulile:

1. $H_{ii} = \int \psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \ldots., \mathbf{V}\, \psi_1\, \psi_2\, \psi_3 \ldots. \, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 \ldots.. =$

$$= \sum_i \int \psi_i^*, \mathbf{V}\, \psi_i \, d\tau_i = \int_1 \psi_1^*, \mathbf{V}\, \psi_1 \, d\tau_1 + \int_2 \psi_2^*, \mathbf{V}\, \psi_2 \, d\tau_2 + \ldots. \tag{5.74}$$

Se știe că termenul din operatorul $\mathbf{V}$ care acționează asupra electronului i dă o integrală diferită de zero. Integrarea asupra coordonatelor tuturor celorlalți electroni care înmulțește integrala i, dă valoarea 1 din motive de normare. Nu sînt admise permutări în ordinea lui ψ_i deoarece în acest caz integrala ar deveni nulă din motive de ortogonalitate.

2. $$H_{ij} = \int \psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \ldots. \psi_k^*, \mathbf{V}\, \psi_1\, \psi_2\, \psi_3 \ldots. \psi_j \, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 \ldots =$$

$$= (-1)^P \int_k \psi_k^*, \mathbf{V}\, \psi_j \, d\tau. \tag{5.75}$$

Dacă produsele de funcții proprii de mai sus diferă printr-o singură funcție proprie monoelectrică ψ_k și ψ_j toate funcțiile proprii mono-

electronice sînt ortogonale între ele. Unicul mod de a obține o integrală diferită de zero este de a face o permutare asupra funcției a doua, astfel ca să se aducă ψ_j în același loc, în aceiaș ordine a lui ψ_k. În acest caz rămîne numai integrala $\int \psi_k^*$, $\mathbf{V}$ ψ_j $d\tau$ fiindcă integrarea asupra tuturor coordonatelor altor electroni, dă un factor de multiplicare unu prin normare. Integrala rămasă se multiplică cu $+1$ sau -1 după numărul de permutări pare sau impare pentru a aduce pe ψ_j în poziția ψ_k.

3. $\int \pi\psi_i, \mathbf{V}\pi\psi_j \, d\tau = 0$ (5.76)

Acest rezultat se obține dacă produsele $\pi\psi_i$ și $\pi\psi_j$ diferă prin mai mult de o singură funcție monoelectronică.

În general sînt diferite de zero integralele monoelectronice $\int m_a \cdot \mathbf{V}\, m_b \, d\tau$ pentru care $|m_a - m_b| = nS$, unde n este mai mare sau cel puțin egal cu zero și S este ordinul axei de rotație de cea mai înaltă simetrie posedată de complex. Pentru complecșii octaedrici $S=4$.

Metoda cîmpului slab aplicată ionului $[CrCl_6]^{3-}$. Structura ionului metalic central conține configurația electronică $(3\,d)^3$.

Funcțiile proprii produs pentru această configurație corespund posibilităților de combinare a zece obiecte (cele zece funcții proprii $3\,d, \psi_{nlms}$) trei cîte trei. Dintr-o astfel de posibilitate decurg $\frac{10!}{3!7!} =$ 120 de funcții proprii. În general pentru configurația $(3\,d)^n$ sînt posibile $\frac{10!}{n!\,(10-n)!}$ funcții proprii. Din combinațiile lor liniare* rezultă funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ pentru următorii termeni ai cuplajului Russell-Saunders:

$$^4F, {}^4P, {}^2G, {}^2H, {}^2F, {}^2D, {}^2P$$

Există deci un sistem de termeni de cuadruplet și unul de dublet, practic independenți între ei. Pentru exemplificare se iau în considerare numai termenii de cuadruplet. Aceștia sînt cei mai importanți pentru un studiu spectroscopic. Se știe că termenul fundamental al tuturor ionilor complecși ai Cr^{3+} aparține acestei multiplicități.

* Pentru a găsi combinațiile liniare necesare a se vedea E. U. Condon și G. H. Shortley (*Theory of atomic spectra*).

Funcțiile proprii pentru stările de cuadruplet sînt date mai jos.

^4F

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,3\right) = (2^+\,1^+0^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,2\right) = -(2^+\,1^+\,-1^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,1\right) = \sqrt{\tfrac{3}{5}}\,(2^+0^+-1^+) - \sqrt{\tfrac{2}{5}}\,(2^+1^+-2^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,0\right) = \sqrt{\tfrac{4}{5}}\,(2^+0^+-2^+) + \sqrt{\tfrac{1}{5}}\,(1^+0^+-1^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,-1\right) = \sqrt{\tfrac{2}{5}}\,(2^+-1^+-2^+) + \sqrt{\tfrac{3}{5}}\,(1^+0^+-2^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,-2\right) = (1^+-1^+-2^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,-3\right) = (0^+-1^+-2^+),$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{1}{2}\,3\right) = \sqrt{\tfrac{1}{3}}\,[(2-1^+0^+)+(2^+1-0^+)+(2^+1^+0-)],$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{1}{2}\,2\right) = -\sqrt{\tfrac{1}{3}}\,[(2-1^+-1^+)+(2^+1--1^+)+(2^+1^+-1^-)],$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{1}{2}\,1\right) = -\sqrt{\tfrac{1}{5}}\,[(2-0^+-1^+)+(2^+0--1^+)+(2^+0^+-1-)] - \sqrt{\tfrac{2}{15}}\,[(2-1^+-2^+)+(2^+1--2^+)+(2^+1^+-2-)],$$

$$\psi\left(\tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{1}{2}\,0\right) = \sqrt{\tfrac{4}{15}}\,[(2-0^+-2^+)+(2^+0^+-2^+)+(2^+0--2-)] + \sqrt{\tfrac{1}{15}}\,[(1^+0^+-1^+)+(1^+0--1^+)+(1-0^+-1^+)],$$

$$\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{1}{2}\,-1\right)=\sqrt{\frac{2}{15}}\,[(2^{-}-1^{+}-2^{+})+(2^{+}-1^{-}-2^{+})+$$
$$+(2^{+}-1^{+}-2^{-})]+\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(1^{-}0^{+}-2^{+})+(1^{+}0^{-}-2^{+})+(1^{+}0^{+}-2^{-})],$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{1}{2}\,-2\right)=\sqrt{\frac{1}{3}}\,[(1^{-}-1^{+}-2^{+})+$$
$$+(1^{+}-1^{-}-2^{+})+(1^{+}-1^{+}-2^{-})],$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{1}{2}\,-3\right)=\sqrt{\frac{1}{3}}\,[(0^{+}-1^{+}-2^{-})+(0^{+}-1^{-}-2^{+})+$$
$$+0^{-}-1^{+}-2^{+})].$$

^4P
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,1\right)=-\sqrt{\frac{3}{5}}\,(2^{+}1^{+}-2^{+})+\sqrt{\frac{2}{5}}\,(2^{+}0^{+}-1^{+}),$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,0\right)=\sqrt{\frac{1}{5}}\,(2^{+}0^{+}-2^{+})-\sqrt{\frac{4}{5}}\,(1^{+}0^{+}-1^{+}),$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,-1\right)=-\sqrt{\frac{2}{5}}\,(1^{+}0^{+}-2^{+})+\sqrt{\frac{3}{5}}\,(2^{+}-$$
$$-1^{+}-2^{+}),$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{1}{2}\,1\right)=-\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(2^{+}1^{+}-2^{-})+(2^{+}1^{-}-2^{+})+$$
$$+(2^{-}1^{+}-2^{+})]+\sqrt{\frac{2}{15}}\,[(2^{+}0^{+}-1^{-})+(2^{+}0^{-}-1^{+})+$$
$$+(2^{-}0^{+}-1^{+})],$$
$$\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{1}{2}\,-1\right)=-\sqrt{\frac{2}{15}}\,[(1^{+}0^{+}-2^{-})+(1^{+}0^{-}-2^{+})+$$
$$+(1^{-}0^{+}-2^{+})]+\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(2^{+}-1^{-}-2^{+})+(2^{-}1^{+}-2^{+})+$$
$$+(2^{+}1^{+}-2^{-})].$$

La scrierea funcţiilor de mai sus pentru simplificare s-au neglijat simbolurile de normare şi de antisimetrizare. Deasemenea s-au omis funcţiile proprii cu $M_S=-\frac{1}{2}$ şi $M_S=-\frac{3}{2}$. Deoarece energia termenilor cuplajului Russell-Saunders în primă aproximaţie şi energia de interacţie cu cîmpul liganzilor sînt independente de valoarea lui M_S ne putem limita la considerarea unei singure valori a lui M_S.

În consecinţă se iau în considerare şapte funcţii proprii ale lui ^4F şi trei funcţii proprii ale ^4P ce corespund la $M_S=\frac{3}{2}$. Energia celor două stări este:

$$E(^4F)=-3\,F_0-15\,F_2-72\,F_4,$$
$$E(^4P)=-3\,F_0-147\,F_4.$$

Distanţa $^4P-{}^4F=15\,F_2-75\,F_4=15\,B$. Aceasta corespunde în practică la circa 14 000 cm^{-1}.

Interacţia cu cîmpul liganzilor. Calcul calitativ. Reducerea reprezentărilor de dimensiune 10 a celor şapte funcţii proprii F şi a celor trei funcţii proprii P se poate face cercetînd modul în care se comportă baza formată din şapte orbitale atomice f şi trei orbitale atomice p sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului O_h. În acest fel avem avantajul că proprietăţile de transformare ale orbitalelor monoelectronice se pot găsi uşor exprimînd aceste orbitale scrise în formă reală ca puterea a l- a a coordonatelor carteziene. Părţile radiale ale orbitalelor reale p sînt proporţionale cu x, y, z şi cele ale orbitalelor f sînt proporţionale cu:

z^2, $x(x^2-y^2)$, $y(3\,x^2-y^2)$, $x(5\,z^2-1)$, $y(5\,z^2-1)$, $z(x^2-y^2)$, şi xyz.

În general caracterele reprezentărilor induse de o bază de funcţii proprii aparţinînd la o valoare l a momentului orbital sînt date de următoarele formule generale:

$$\chi_E=2\,l+1, \tag{5.77}$$

$$\chi_\varphi\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\varphi\frac{1}{2}}=1+\sum_m 2\cos m\,\varphi, \tag{5.78}$$

unde χ_φ reprezintă caracterul unei rotaţii de un unghi φ în jurul axei de rotaţie.

Pentru cele două baze de mai sus, se obţine tabelul de caractere 42. Reducerea caracterelor reprezentărilor din tabelul 42, după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului O_h, furnizează următoarele relaţii:

$$\Gamma_f=\Gamma_{4F}=A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}, \tag{5.79}$$
$$\Gamma_p=\Gamma_{4P}=T_{1g}. \tag{5.80}$$

Tabelul 42

Caracterele bazelor Γ_f şi Γ_p în cîmp octaedric

	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$8iC_3$
Γ_f	7	—1	—1	—1	1	7	—1	—1	—1	1
Γ_p	3	1	—1	—1	0	3	1	—1	—1	0

Funcţiile proprii care se transformă după aceste reprezentări ireductibile se obţin din cele de mai sus, cu ajutorul următoarelor transformări liniare:

$$^4P\ T_{1g}\ \pi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,1\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,-1\right)\right],$$

$$\pi_2 = \psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,0\right),$$

$$\pi_3 = -\,i\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,1\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-2\right)\right].$$

$$^4F\ A_{2g}\ \varphi_1 = -\,i\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,2\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-2\right)\right],$$

$$T_{1g}\ \varphi_2 = \psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,0\right),$$

$$\varphi_3 = \sqrt{\frac{5}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,3\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-3\right)\right]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-1\right)\right],$$

$$\varphi_4 = -\,i\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,3\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-3\right)\right]-$$

$$-\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-1\right)\right],$$

$$T_{2g}\ \varphi_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,2\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-2\right)\right],$$

$$\varphi_6 = \sqrt{\frac{3}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,3\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-3\right)\right]-$$

$$-\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right)+\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-1\right)\right]$$

$$\varphi_7 = -\,i\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,3\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-3\right)\right]+$$

$$+\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right)-\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,-1\right)\right].$$

Calculul elementelor de matrice duce la rezultatele cuprinse în tabelul 43.

Determinantul secular rezultă factorizat deoarece se utilizează o bază redusă. Elementele de matrice între funcţii proprii ce aparţin la reprezentări diferite şi elementele nediagonale ce aparţin la funcţii proprii diferite ale aceleiaşi reprezentări sînt egale cu zero. Unele din

Tabelul 43

Elemente de matrice diagonale

	$(2/\mathbf{V}/2)$	$(1/\mathbf{V}/1)$	$(0/\mathbf{V}/0)$	$(2/\mathbf{V}/-2)$	$\frac{8}{45} f\ G_4$
$(\varphi_1/\mathbf{V}/\varphi_1)$	1	2	0	—1	—2
$(\varphi_2/\mathbf{V}/\varphi_2)$	8/5	2/5	1	0	+1
$(\varphi_3/\mathbf{V}/\varphi_3)$	23/20	1	17/20	3/4	+1
$(\varphi_4/\mathbf{V}/\varphi_4)$	23/20	1	17/20	3/4	+1
$(\varphi_5/\mathbf{V}/\varphi_5)$	5/4	1	3/4	—3/4	—1/3
$(\varphi_6/\mathbf{V}/\varphi_6)$	5/4	1	3/4	—3/4	—1/3
$(\varphi_7/\mathbf{V}/\varphi_7)$	1	2	0	+1	—1/3
$(\pi_1/\mathbf{V}/\pi_1)$	8/5	1	2/5	0	0
$(\pi_2/\mathbf{V}/\pi_2)$	2/5	8/5	1	0	0
$(\pi_3/\mathbf{V}/\pi_3)$	8/5	1	2/5	0	0
$(\varphi_4/\mathbf{V}/\pi_4)$	+4/5	—4/5	0	0	+2/3

elementele nediagonale diferite de zero, sînt cele ce aparţin la două reprezentări de acelaşi tip, de exemplu, $T_{1g}(^4F)$ şi $T_{1g}(^4P)$ care au caractere egale pentru toate operaţiile de simetrie. Această condiţie este verificată de exemplu, între π_1 şi φ_4; π_2 şi φ_2; π_3 şi φ_3.

Prin urmare energia stărilor $^4A_{2g}$ și $^4T_{2g}$ se obține deja din elementele de matrice diagonale în timp ce pentru a obține energia $^4T_{1g}$ este necesar să se rezolve ecuația seculară:

	T_{1g} (^4F)	T_{1g} (^4P)
T_{1g} (^4F)	$\Delta E(\varphi_4)-E$	$(\pi_1 \mid V \mid \varphi_4)$
T_{1g} (^4P)	$(\pi_1 \mid V \mid \varphi_4)$	$\Delta E(\pi_1)+(^4P-^4F)-E$

$= 0$ (5.81)

unde $\Delta E(\varphi_4)$ și $\Delta E(\pi_1)$ reprezintă elementele de matrice diagonale pentru cele două reprezentări. Această problemă se numește în teoria cîmpului liganzilor interacție de configurație în mod impropriu.

În concluzie, cele două stări de cuadruplet ^4F și ^4P prezente în ionul Cr^{3+} liber se scindează într-un complex octaedric în patru subnivele ce au energiile:

$$E\,(^4A_{2g}) = -\frac{16}{45} f\,G\,(4) = -\,2.\frac{8}{45} f\,G(4), \qquad (5.82)$$

$$E(^4T_{2g}) = -\frac{1}{3}\cdot\frac{8}{45}\,f\,G(4) = -\frac{1}{3}\cdot\frac{8}{45} f\,G(4). \qquad (5.83)$$

$$E(^4T_{1g})_{1,2} = \frac{\Delta E(\varphi^4)+\Delta E(\pi_1)+(^4P-^4F)}{2} \pm$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{\Delta E(\varphi_4)+\Delta E\,(\pi_1)+(^4P-^4F)}{2}\right]^2+(\pi_1 \mid V \mid \varphi_4)^2}. \qquad (5.84)$$

Trecînd la calculul numeric se folosesc valorile $R=1{,}9$ Å$=3{,}59$ u.a.e; $f=1{,}76$ din regula S l a t e r și $f\,R=6{,}32$. Valorile lui $G(4)$ se găsesc* în tabele ca funcție de $f\,R$. Se obține $G(4)=0{,}1438$ u.a.e. Nivelele de energie au în final valorile:

$\Delta E(^4A_{2g}) = -0{,}0900$ u.a.e. $= -19\,800$ cm^{-1},
$\Delta E(^4T_{2g}) = -0{,}0150$ u.a.e. $= -3\,300$ cm^{-1},
$\Delta E(^4T_{1g})_1 = \;\;0{,}0234$ u.a.e. $= 5\,100$ cm^{-1},
$\Delta E(^4T_{1g})_2 = \;\;0{,}0866$ u.a.e. $= 19\,000$ cm^{-1}.

În cele de mai înainte s-a neglijat $G(0)$ care este egal pentru toți termenii și se poate reduce la o deplasare arbitrară a scalei. Dacă se notează cu Δ valoarea între două nivele în care se scindează orbitalele 3 d, într-o problemă monoelectronică de tipul celei care se referă la ionul Ti^{3+} într-un complex octaedric, se poate observa că distanța dintre subnivelele $^4A_{2g}$ și $^4T_{2g}$, într-un complex octaedric

* D. N e g o i u. Studii și cercetări de chimie Nr. 1, 71 (1963).

al Cr^{3+} este chiar Δ. În locul simbolului Δ se mai utilizează E_2-E_1 sau 10 Dq.

Din starea fundamentală $^4A_{2g}$ se poate trece în oricare din cele trei stări excitate printr-o tranziție spectroscopică de absorbție. Frecvențele prevăzute sînt:

$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$: 0,0750 u.a.e. $=16.500$ cm^{-1} (606 mμ).
$^4A_{2g}\rightarrow(^4T_{1g})_1$: 0,1134 u.a.e. $=24\,900$ cm^{-1} (404 mμ),
$^4A_{2g}\rightarrow(^4T_{1g})_2$: 0,1766 u.a.e. $=38\,800$ cm^{-1} (275 mμ).

Un grafic sugestiv al nivelelor energetice ale ionului Cr^{3+} este dat în figura 34.

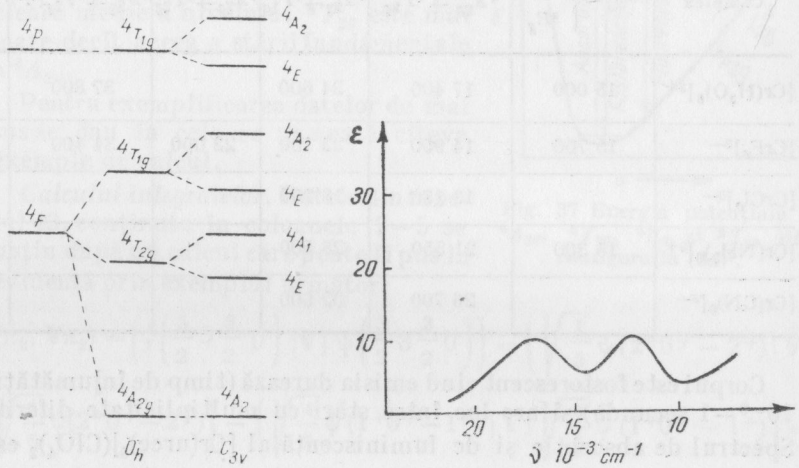


Fig. 34 Nivele energetice ale ionului Cr^{3+} în cîmp octaedric

Fig. 35 Spectrul de absorbție al $[Cr(H_2O_6)]^{3+}$.

Matricile de perturbare ale configurației (3 d)^3 în cîmp octaedric O_h au fost date de R. F i n k e l s t e i n și J. H. V a n V l e c k*. Lucrarea respectivă este prima care explică spectrul unui ion complex folosind modelul cîmpului cristalin.

Spectrul de absorbție** al unui ion complex octaedric al cromului trivalent de exemplu $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ constă din două benzi de absorbție puternice (fig. 35) la 17 400 cm^{-1} și 24 500 cm^{-1}.

* R. F i n k e l s t e i n și J. H. V a n V l e c k. J. Chem. Phys. 8,790 (1940).

** C. K. J ö r g e n s e n. Acta Chem. Scand. 8, 1495 (1954).

Spectrele de absorbție ale principalelor combinații octaedrice ale cromului trivalent sînt redate în tabelul 44.

Studiile de luminiscență ale compușilor complecși ai cromului sînt de mare importanță pentru înțelegerea spectrelor. Corpul este fluorescent cînd emisia este imediată (cca. 10^{-8} s)și tranziția are loc între stări cu aceiași multiplicitate de spin.

Tabelul 44

Spectrele de absorbție le complecșilor octaedrici ai Cr(III)

Complex	$^4A_{2g}\rightarrow\begin{cases}^2T_{2g}\\^2E_g\end{cases}$	$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$	$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$	$^4A_{2g}\rightarrow{}^2T_{2g}$	$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}(^4P)$	Bibliografie
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	15 000	17 400	24 600		37 800	1
$[CrF_6]^{3-}$	15 700	14 900	22 700	22 000	34 400	1
$[CrCl_6]^{3-}$		13 180	18 700			2
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	15 300	21 550	28 500			1
$[Cr(CN)_6]^{3-}$		26 700	32 600			1

Corpul este fosforescent cînd emisia durează (timp de înjumătățire 10^{-3}—1 secundă) și are loc între stări cu multiplicitate diferită. Spectrul de absorbție și de luminiscență al $[Cr(uree)_6](ClO_4)_2$ este redat în figura 36.

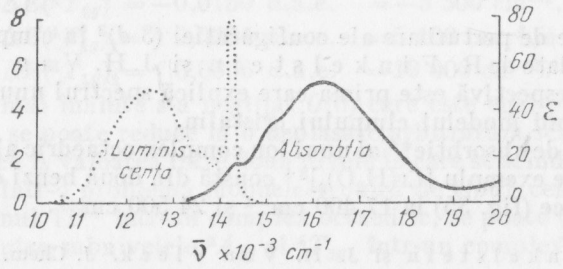


Fig. 36 Spectrele de absorbție și de luminiscență ale $[Cr(uree)_6](ClO_4)_2$.

Emisia fosforescentă a tranziției $t^3_{2g}\rightarrow t^3_{2g}$ interzisă de spin a corindonului și a altor compuși ai Cr(III) are loc aproximativ la aceiași frecvență ca și benzile de absorbție*. Acest fapt arată că distanța internucleară metal — ligand a stării de dublet excitată este aproximativ aceiași ca și a stării de cuadruplet (fig. 37).

Pe de altă parte frecvența de fluorescență a tranziției $^4T_{2g}\rightarrow{}^4A_{2g}$ este mult mai mică decît frecvența de absorbție a tranziției $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$. Aceasta se înțelege admițînd că distanța internucleară medie a nivelului $^4T_{2g}$ este mai mare decît aceea a stării fundamentale a $^4A_{2g}$.

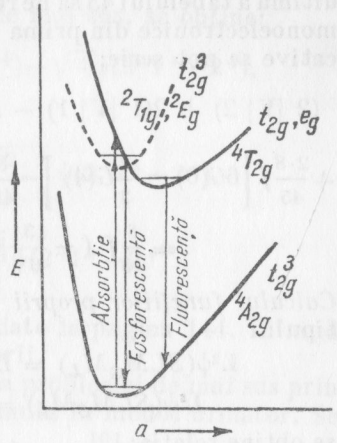


Fig. 37 Energia potențială a $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$, ^2E_g și $^2T_{2g}$ din configurația $(3d)^3$.

Pentru exemplificarea datelor de mai sus se dau în cele ce urmează cîteva exemple de calcul.

Calculul integralelor. Datele din tabelul 43, conținute în coloanele 2—5 se obțin după un calcul care poate fi pus în evidență prin exemplul următor:

$$(\pi_2, \mathbf{V}\pi_2) = \left(\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,0\right)|\mathbf{V}|\,\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,0\right)\right) = \left(\sqrt{\frac{1}{5}}\,\psi(2^+0^+-2^+)|\mathbf{V}|\right.$$

$$\left.\sqrt{\frac{1}{5}}\,\psi(2^+0^+-2^+)\right) - \left(\sqrt{\frac{4}{5}}\,\psi(1^+0^+-1^+)|\mathbf{V}|\sqrt{\frac{4}{5}}\,\psi(1^+0^+-1^+)\right) =$$

$$= \frac{1}{5}\left[(2|\mathbf{V}|2) + (0\,|\mathbf{V}|\,0) + (2|\mathbf{V}|2)\right] + \frac{4}{5}\left[(1\,|\mathbf{V}|1) + (0\,|\mathbf{V}|\,0) + \right.$$

$$\left. + (1|\mathbf{V}|\,1)\right] = \frac{2}{5}(2|\mathbf{V}|2) + \frac{8}{5}(1\,|\mathbf{V}|\,1) + \frac{5}{5}(0\,|\mathbf{V}|0).$$

* C. K. Jörgensen. Advan. Chem. Phys. 5 (1963) 33.

W. E. Hatfield, R. C. Fay, C. E. Pfluger, T. S. Piper. J. Am. Chem. Soc. 85, 265 (1963).

G. Sartori, E. Cervone, P. Cancellieri. Acad. Lincei. Rend. Sci. fis. mat. 35, 226 (1963).

G. B. Porter, H. L. Schläfer. Z. Physik Chem. N. F. 36, 227 (1963); 40, 280 (1964).

Coeficienţii acestor integrale sînt trecuţi în coloanele respective ale tabelului menţionat.

Calculul sumei integralelor. Pentru a calcula datele din coloana ultimă a tabelului 43 să ne referim la integrala $(\varphi_1 |\mathbf{V}| \varphi_1)$. Integralele monoelectronice din prima linie a tabelului care au valori semnificative se pot scrie:

$$(2\ |\mathbf{V}|\ 2) + 2(1\ |\mathbf{V}|\ 1) - (2\ |\mathbf{V}|-2) = \frac{8}{45} f\left[6G(0) + \frac{1}{6} G(4)\right] +$$

$$+\frac{2\cdot 8}{45} f\left[6G(0) - \frac{2}{3}G(4)\right] - \frac{8}{45} f\left[\frac{5}{6}G(4)\right] = \frac{8}{45} f\left[\frac{1}{6} - \frac{2\cdot 4}{6} - \frac{5}{6}\right] G(4) =$$

$$= \frac{8}{45} f\ (-\frac{13}{6} + \frac{1}{6})\ G(4) = -2\cdot\frac{8}{45} G(4).$$

Calculul funcţiilor proprii $\psi(SLM_S M_L)$. Combinînd formulele de tipul:

$$\mathbf{L}^2\psi(SLM_S M_L) = L(L+1)\ \ \hbar^2\psi\ (SLM_S M_L), \tag{5.85}$$

$$\mathbf{L}^z\psi(SLM_S M_L) = M_L\ \ \hbar\psi(SLM_S M_L), \tag{5.86}$$

se obţine relaţia:

$$\mathbf{L}^-\psi(SLM_S M_L) = \hbar\sqrt{(L+M_L)\ (L-M_L+1)}\ \psi(SLM_S M_{L-1}). \tag{5.87}$$

Modul în care se aplică această formulă se lămureşte prin exemplul următor. Se ia în considerare funcţia:

$$\psi\ (SLM_S M_L) = \psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,2\right) = -\psi(2^+1^+-1^+),$$

$$\mathbf{L}^-\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,2\right) = \sqrt{2.5}\ \psi\ (SLM_S M_{L-1}) = \sqrt{2.5}\ \psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right).$$

Relaţia (5.87) se mai poate scrie sub o altă formă:

$$\mathbf{L}\psi(m_{s1}\ m_{l1}\ m_{s2}\ m_{l2}\ \ldots.m_{sn}\ m_{ln}) = \hbar \sum_1^h{}_i\ \sqrt{(l_i+m_i)\ (l_i-m_i+1)}.$$

$$\psi\ (m_{s1}\ m_{l1}\ m_{s2}\ m_{l2}\ \ldots\ldots m_{si}\ \ m_{l_{i-1}}\ \ \ldots\ldots m_{sn}\ \ m_{ln}). \tag{5.88}$$

Aplicînd această formulă aceleiaşi funcţii de mai înainte pentru care valoarea lui $l=2$ iar valoarea lui m este dată de cifrele din paranteză, se obţine:

$$\mathbf{L}-\psi(2^+1^+-1^+) = -\sqrt{4}\ \psi(1^+1^+-1^+) - \sqrt{3\cdot 2}\ \psi(2^+0^+-1^+) -$$
$$-\sqrt{4}\ \psi\ (2^+1^+-2^+).$$

Prima funcţie de după semnul egalităţii este zero, deoarece aceasta nu reprezintă o stare de cuadruplet neputînd exista doi electroni cu acelaşi spin în aceiaşi orbitală.

Egalînd acest rezultat cu rezultatul de mai sus, se obţine:

$$\sqrt{2.5}\ \psi\ \left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right) = -\sqrt{3.2}\psi(2^+0^+-1^+) - \sqrt{4}\psi(2^+1^+-2^+),$$

sau

$$\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right) = \sqrt{\frac{3.2}{2.5}}\psi(2^+0^+ - 1^+) - \sqrt{\frac{2.2}{2.5}}\psi(2^+1^+-2^+),$$

$$\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,1\right) = \sqrt{\frac{3}{5}}\psi\ (2^+0^+-1^+) - \sqrt{\frac{2}{5}}\psi(2^+1^+-2^+).$$

Funcţia obţinută este una dintre cele date la pagina 144. În mod analog se obţin şi celelalte funcţii proprii.

Metoda cîmpului puternic. Tratarea problemei de mai sus prin metoda cîmpului puternic se poate formula în modul următor. Se alege ca bază de funcţii proprii grupul de $\frac{10!}{n!(10-n)!}$ funcţii proprii produs al configuraţiei d^n. Este preferabil să se facă produse de funcţii proprii monoelectronice reale. Aplicînd acestui sistem de funcţii proprii perturbaţia produsă de cîmpul liganzilor, orbitalele monoelectronice se divid în două subnivele t_{2g} şi e_g cum s-a arătat în cazul ionului Ti^{3+}. Produsul de funcţii proprii care descrie stări polielectronice va reprezenta subconfiguraţii de tipul $(t_{2g})^x\ (e_g)^y$. Energia acestor subconfiguraţii este dată de suma energiilor monoelectronice. Fiecare dintre aceste subconfiguraţii constituie o reprezentare reductibilă a grupului de simetrie în care se lucrează. Este necesar să se calculeze componentele ireductibile ale subconfiguraţiilor şi să se atribuie acestor componente ireductibile funcţiile proprii produs sau combinaţiile lor liniare. În acest scop se reduce sistemul de caractere al reprezentărilor reductibile $\Gamma=(t_{2g})^x\ (e_g)^y$ după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile. Matricile de transformare se diagonalizează printr-o transformare de afinitate. Componentele ireductibile rezultă fără apariţia multiplicităţii de spin. De obicei se utilizează combinaţii liniare ale bazei de funcţii proprii care se transformă după reprezentările ireductibile. În acest caz sînt diferite de zero numai elementele de matrice diagonale şi unele elemente de matrice nediagonale între reprezentări diferite de aceiaşi specie. Aşa cum se va vedea apar şi în acest caz probleme

de interacţie de configuraţie. Elementele de matrice nediagonale depind de operatorul de repulsie electrostatică internă şi nu de operatorul de interacţie cu liganzii.

Energiile se compun din integrale coulombiene şi de schimb şi se exprimă în funcţie de parametrii F_0, F_2, F_4, sau A, B, C.

În cazul ionului Cr^{3+} într-un complex octaedric, calculul se execută în modul următor. În primul rînd se iau în considerare componentele $M_S = \frac{3}{2}$ ale stării de cuadruplet. Subconfiguraţiile posibile sînt: $(t_{2g})^3$ (care are o singură componentă de cuadruplet de simetrie A_{2g}), $(t_{2g})^2\,(e_g)^1$ (care conţine şase stări de cuadruplet cu $M_S = \frac{3}{2}$ ce aparţin la reprezentările ireductibile T_{1g} şi T_{2g}), şi $(t_{2g})^1\,(e_g)^2$ (care este de trei ori degenerată şi care se transformă după reprezentarea T_{1g}).

Cele trei configuraţii sînt prezentate grafic în figura 38. Se observă în figură două subconfiguraţii echivalente.

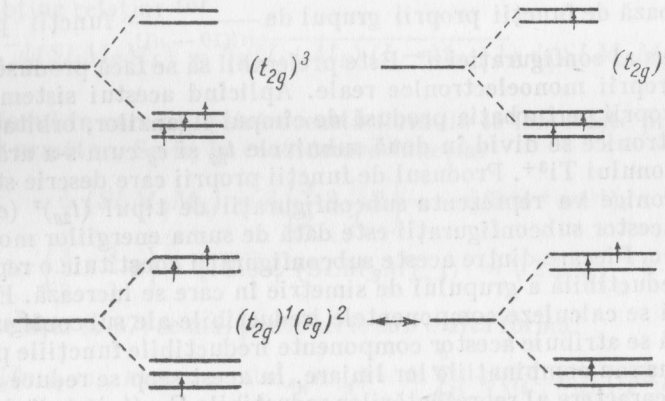


Fig. 38 Subconfiguraţii ale configuraţiei $(3d)^3$.

Energia subconfiguraţiilor datorită cîmpului liganzilor. Calculul energiei subconfiguraţiilor se face amintindu-se că:

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{3}\cdot\frac{8}{45} f\,G(4) = -0{,}4\Delta,$$

$$E(e_g) = \frac{8}{45} f G(4) = 0{,}6\Delta.$$

În consecinţă energia subconfiguraţiilor devine:

$$\Delta E[(t_{2g})^3] = -\frac{16}{45} f G(4) = -1{,}2\Delta,$$

$$\Delta E[(t_{2g})^2(e_g)^1] = -\frac{1}{3}\cdot\frac{8}{45} f G(4) = -0{,}2\Delta,$$

$$\Delta E[(t_{2g})^1(e_g)^2] = \frac{4}{3}\cdot\frac{8}{45} f G(4) = \frac{4}{3}\cdot 0{,}6\,\Delta = 0{,}8\,\Delta.$$

Calculul elementelor de matrice referitoare la repulsia electrostatică internă. Atribuirea funcţiilor proprii produs la reprezentările ireductibile este dată în tabelul 45. Se utilizează ca funcţii proprii monoelectronice orbitalele $3d$ reale notate astfel:

$$\psi(3d)\,(z^2) = d,\ \psi(3d)\,(x^2-y^2) = e,\ \psi(3d)\,(xy) = c,\ \psi(3d)(xz) = a,$$
$$\psi(3d)\,(yz) = b.$$

Tabelul 45

Funcţiile proprii şi reprezentările subconfiguraţiilor ce derivă din configuraţia $(3d)^3$

Configuraţia	Reprezentare ireductibilă	Funcţia proprie
$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g}$	abc
$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$^4T_{2g}$	abe
		$\frac{1}{2}(ace) + \frac{3}{2}(acd)$
		$\frac{1}{2}(bce) - \frac{3}{2}(bcd)$
$(t_{2g})^1(e_g)^2$	a^4T_{1g}	(abd)
		$\frac{3}{2}(ace) - \frac{1}{2}(acd)$
		$\frac{3}{2}(bce) + \frac{1}{2}(bcd)$
	b^4T_{1g}	(dea)
		(deb)
		(dec)

Valoarea spinului nu este specificată dar se înțelege că este $+\frac{1}{2}$ și sînt subînțelese simbolurile de normare și antisimetrizare. Calculul elementelor de matrice referitoare la repulsia electrostatică internă între electronii $3d$ se face însumînd algebric integralele coulombiene între toate cuplajele de funcții proprii prezente în funcțiile proprii alăturate și scăzînd integralele de schimb K între cuplaje cu electroni cu același spin prezente în funcțiile proprii. În vederea acestui calcul se utilizează tabelul 37.

Ca exemplu se calculează valoarea integralei $(a\ b\ c|\mathbf{V}|a\ b\ c)$:

$$(a\ b\ c|\mathbf{V}|a\ b\ c)=(a|\mathbf{V}|b)+(a|\mathbf{V}|c)+(b|\mathbf{V}|c),$$

$$(a|\mathbf{V}|b)=A-2B+C-(3B+C),$$

$$(a|\mathbf{V}|c)=A-2B+C-(3B+C),$$

$$(b|\mathbf{V}|c)=A-2B+C-(3B+C),$$

Suma acestor integrale este $3A-15B$.

Un alt exemplu se referă la calculul integralei $(d\ e\ a|\mathbf{V}|d\ e\ a)$:

$$(d\ e\ a|\mathbf{V}|d\ e\ a)=(d|\mathbf{V}|a)+(e|\mathbf{V}|a)+(d|\mathbf{V}|e)$$

$$(d|\mathbf{V}|e)=A-4B+C-(4B+C),$$

$$(d|\mathbf{V}|a)=A+2B+C-(B+C),$$

$$(e|\mathbf{V}|a)=A-2B+C-(3B+C),$$

Suma acestor integrale este $3A-12B$. Valorile elementelor de matrice diagonale sînt date în tabelul 46. Se dă în acest tabel un singur element de matrice diagonal pentru fiecare reprezentare, fiindcă elementele de matrice diagonale sînt egale între ele și cele nediagonale sînt nule în cadrul aceleiași reprezentări. Neglijînd interacția de configurație și punînd $B=950\ cm^{-1}$, poziția nivelelor energetice va fi:

Tabelul 46

Energia elementelor de matrice diagonale ale subconfigurațiilor

Subconfigurație	Termen	Element de matrice diagonală
$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g}$	$3A-15B$
$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$^4T_{2g}$	$3A-15B$
$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$a\ ^4T_{1g}$	$3A-3B$
	$b\ ^4T_{1g}$	$3A-12B$

$$E(^4A_{2g})=-3A-15B-0{,}0900\ \text{u.a.e.}=-3A-15B-19\,800\ cm^{-1},$$

$$E(^4T_{2g})=-3A-15B-0{,}0150\ \text{u.a.e.}=-3A-15B-3\,300\ cm^{-1},$$

$$E(^4T_{1g})_a=-3A-15B+0{,}0363\ \text{u.a.e.}=-3A-15B+8\,100\ cm^{-1},$$

$$E(^4T_{1g})_b=-3A-15B+0{,}0734\ \text{u.a.e.}=-3A-15B+16\,100\ cm^{-1}.$$

Valorile energiei calculate sînt destul de asemănătoare cu cele obținute aplicînd metoda cîmpului slab. Aceasta arată că în metoda cîmpului puternic interacția de configurație are o importanță mică.

Metoda cîmpului puternic oferă avantajul de a explica direct de ce a treia tranziție spectroscopică $(^4A_{2g})\rightarrow b\,^4T_{1g})$ nu se observă sau dă naștere la o bandă destul de puțin intensă. De fapt starea fundamentală aparține subconfigurației $(t_{2g})^3$ și cea excitată aparține subconfigurației $(t_{2g})^1\ (e_g)^2$. Aceasta se poate amesteca cu subconfigurația $(t_{2g})^2\ (e_g)^1$ numai ca urmare a interacției de configurație care s-a văzut că este mică. Tranziția amintită cere saltul a doi electroni și pentru acest motiv este foarte improbabilă.

Interacția de configurație. Elementul de matrice al celor două stări $^4T_{1g}$ are valoarea $6B$. Rezolvînd problema seculară a interacției de configurație se obțin valorile finale ale energiei. Aceste valori sînt egale cu cele calculate prin metoda cîmpului slab.

Pentru complectarea celor de mai sus se vor prezenta cîteva exemple de calcul.

Atribuirea funcțiilor proprii produs la reprezentările ireductibile. Se ia pentru exemplificare funcția $a\ b\ c=xz.yz.xy=x^2y^2z^2$. Se supune această funcție tuturor operațiilor de simetrie ale grupului octaedric, găsindu-se caracterele respective.

Astfel:

$$\mathbf{E}(x^2y^2z^2)=x^2\ y^2\ z^2 \qquad \text{de unde} \qquad \chi_E=1.$$

O rotație de 180°, adică o operație C_2 se caracterizează prin următoarele transformări ale axelor carteziene: $x\rightarrow -x$, $y\rightarrow -y$, și $z\rightarrow -z$. Ținînd seama de acest rezultat se obține:

$$\mathbf{C}_2\ (x^2y^2z^2)=x^2y^2z^2 \qquad \text{de unde,} \qquad \chi_{C_2}=1.$$

O rotație de 180° de tip C_2' se caracterizează prin următoarele transformări ale axelor carteziene: $x\rightarrow y$, $y\rightarrow x$ și $z\rightarrow -z$. Ținînd seamă de aceste transformări se poate scrie:

$$\mathbf{C}_2'(x^2y^2z^2)=(y^2x^2z^2)=-(x^2y^2z^2) \text{ de unde } \chi_{C_2'}=-1.$$

Continuînd cu alte operații ale grupului octaedric, se observă că funcția proprie produs $a\ b\ c$, aparține reprezentării ireductibile A_{2g}. Starea respectivă este o stare de cuadruplet deoarece $S=\frac{3}{2}$, de unde $2S+1=2\cdot\frac{3}{2}+1=4$. Indicile g rezultă din relația:

$$\mathbf{iE}\ (x^2y^2z^2)=x^2y^2z^2,$$

ceeace arată că funcția respectivă este o funcție pară (gerade).

Coeficienții combinațiilor liniare ale funcțiilor proprii produs. Pentru a exemplifica modul de calcul se caută coeficienții combinațiilor liniare ale funcțiilor proprii produs ai reprezentării ${}^4T_{2g}$. Se notează cu x_1, y_1, x_2, y_2 coeficienții respectivi. Se scriu cele două funcții:

$$\psi_1=x_1\psi(a\ c\ e)+y_1\psi(a\ c\ d), \tag{5.89}$$

$$\psi_2=x_2\psi(b\ c\ e)+y_2\psi(b\ c\ d). \tag{5.90}$$

Condițiile de normare și ortogonalitate furnizează următoarele relații:

$$x_1^2+y_1^2=1, \tag{5.91}$$

$$x_2^2+y_2^2=1, \tag{5.92}$$

$$x_1x_2+y_1y_2=0. \tag{5.93}$$

Deoarece există trei relații și patru necunoscute se alege arbitrar una dintre ele, de exemplu, $x_1=\frac{1}{2}$. Ținînd seama de această valoare din relația (5.91) se obține $y_1=\frac{\sqrt{3}}{2}$. Cu aceste două valori din relația de ortogonalitate (5.93) se obține $y_2=-\frac{x_2}{\sqrt{3}}$, și cu această valoare introdusă în relația (5.92) se obține: $x_2=\frac{\sqrt{3}}{2}$. Utilizînd din nou ultima relație (5.93) se obține $y_2=-\frac{1}{2}$. Acești coeficienți se găsesc în tabelul 45.

5.4. CONFIGURAȚIA $(3d)^4$ ÎN CÎMP DE SIMETRIE OCTAEDRICĂ

Comportarea acestor ioni cu configurația $(3d)^4$ în cîmp de simetrie octaedrică se poate schița în modul următor. În schema cîmpului slab, ultima perturbație care se ia în considerare în ionul liber este

repulsia interelectronică electrostatică. În cuplaj Russell-Saunders perfect rezultă sistemul de termeni: ${}^5D$, ${}^3H$, ${}^3G$, $2\ {}^3F$, ${}^3D$, $2\ {}^3P$, ${}^1I$, $2\ {}^1G$, ${}^1F$, $2\ {}^1D$, $2\ {}^1S$. Admițînd o separare mare între termenul fundamental ${}^5D$ și sistemul de termeni de triplet se pot neglija în primă aproximație aceștia din urmă. Această aproximare se poate admite mai ales ținînd seamă de scopul urmărit în această lucrare care constă în explicarea proprietăților optice ale acestor complecși și a proprietăților magnetice.

Separarea între termenul fundamental ${}^5D$ și termenii de triplet este dată de relațiile:

$$\begin{aligned}
{}^5D&=-21\ F_2-189\ F_4,\\
{}^3H-{}^5D&=4\ F_2+120\ F_4,\\
{}^3G-{}^5D&=9\ F_2+95\ F_4,\\
{}^3F_m-{}^5D&=16\ F_2+\frac{225}{2}F_4,\\
{}^3D-{}^5D&=16\ F_2+60\ F_4,\\
{}^3P_m-{}^5D&=16F_2+\frac{225}{2}F_4.
\end{aligned}$$

Energia stării fundamentale se poate calcula cu ajutorul funcțiilor $\psi(SLM_SM_L)$. Primele zece funcții proprii ale ${}^5D$ sînt date mai jos:

$$\begin{aligned}
\psi(SLM_SM_L)=(2222)&=(2^+1^+0^+-1^+),\\
(2221)&=(2^+1^+0^+-2^+),\\
(2220)&=(2^+1^+-1^+-2^+),\\
(222-1)&=(2^+0^+-1^+-2^+),\\
(222-2)&=(1^+0^+-1^+-2^+),\\
(2212)&=\tfrac{1}{2}[(2^-1^+0^+-1^+)+(2^+1^-0^+-1^+)+\\
&\quad+(2^+1^+0^--1^+)+(2^+1^+0^+-1\ )],\\
(2211)&=\tfrac{1}{2}[(2^-2^+0^+-2^+)+(2^+1^-0^+-2^+)+\\
&\quad+(2^+1^+0^--2^+)+(2^+1^+0^+-2^-)],\\
(2210)&=\tfrac{1}{2}[(2^-1^+-1^+-2^+)+(2^+1^--1^+-2^+)+\\
&\quad+(2^+1^+-1^--2^+)+(2^+1^+-1^+-2^-)],
\end{aligned}$$

$$(221-1)=\frac{1}{2}[(2^-0^+-1^+-2^+)+(2^+0^--1^+-2^+)+$$
$$+(2^+0^+-1^--2^+)+(2^+0^+-1^+-2^-)],$$
$$(221-2)=\frac{1}{2}[(1^-0^+-1^+-2^+)+(1^+0^--1^+-2^+)+$$
$$+(1^+0^+-1^--2^+)+(1^+0^+-1^+-2^-)],$$

Teoria grupurilor prevede că ^5D se scindează într-un cîmp de simetrie octaedrică în două componente: ^5E_g și $^5T_{2g}$. Aceasta înseamnă că teoria cîmpului liganzilor prevede pentru acești complecși o singură tranziție.

Corelarea funcțiilor proprii $\psi(SLM_SM_L)$ cu reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie octaedrică este dată de relațiile din tabelul 47.

Tabelul 47

Funcții proprii ψ ale unor reprezentări ireductibile aparținînd termenului ^5D

Termen	Reprezentare ireductibilă	Funcția proprie
^5D	^5E_g	$\psi_1=(S2M_S0)$
		$\psi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_S2)+(S2M_S{-}2)]$
	$^5T_{2g}$	$\psi_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_S2)-(S2M_S{-}2)]$
		$\psi_4=\sqrt{\frac{1}{2}}[S2M_S1)-(S2M_S{-}1)]$
		$\psi_5=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[S2M_S1)+(S2M_S{-}1)]$

Cu ajutorul acestor funcții se calculează, ca în cazurile precedente, energia celor două subnivele $E(^5E_g)=-\frac{3}{5}\Delta$ și $E(^5T_{2g})=\frac{2}{5}\Delta$. Aceste date permit ilustrarea, în figura 39 a scindării termenului fundamental ^5D al configurației $(3d)^4$ într-un cîmp de simetrie octaedrică. Metoda cîmpului puternic duce la rezultate asemănătoare.

Spectrul de absorbție al ionului complex roșu $[MnF_6]^{3-}$ a fost măsurat de F u r l a n i și G i n a*.
S-a găsit o singură bandă la 21 700 cm^{-1} care a fost atribuită tranziției $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$.

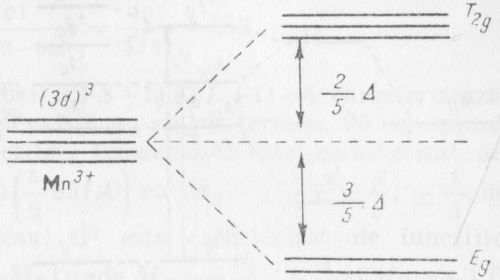


Fig. 39 Scindarea ^5D al configurației $(3d)^4$ în cîmp octaedric.

Spectrele de absorbție ale unor compuși hexacoordinați ai cromului bivalent și ai manganului trivalent cu configurație electronică 3 d^4 se observă în tabelul 48.

Tabelul 48

Spectrele de absorbție ale compușilor hexacoordinați ai Cr(II) și Mn(III)

Compus	Benzi de absorbție	Benzi interzise de spin	Bibliografie (v. pag. 188)
$[Cr(H_2O)_6]^{3-}$	9 500, 14 000		1
$CrCl_2 . 4H_2O$ la 298°K	10 000, 14 700	25 500	1
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	14 500, 21 000		2
$[MnCl_6]^{3-}$	17 540, 22 400 transfer de sarcină		3
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	31 000		4

* C. F u r l a n i și A. G i n a Ann. Chim. (Roma) 48, 286 (1958).

În cazul în care simetria compușilor octaedrici ai Cr(III) scade ca o consecință a efectului J a h n - T e l l e r banda $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ se lărgește, prezintă uneori mai multe componente*.

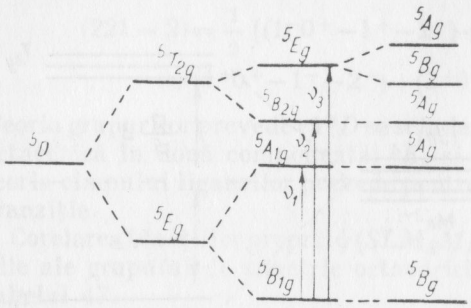


Fig. 40 Diagrama nivelelor energetice ale unor complecși hexacoordinați cu configurație $(3d)^4$.

O serie de compuși ai Cr (II) sînt izomorfi cu cei analogi ai Cu(II). Aceștia din urmă sînt tetragonali datorită unei elongații pe direcția unei axe**. În aceste cazuri se are în vedere o diagramă a nivelelor energetice schițată în figura 40.

5.5. CONFIGURAȚIA $(3d)^5$ ÎN CÎMP DE SIMETRIE TETRAEDRICĂ

Se tratează în cele de mai jos configurația $(3d)^5$, în cîmp de simetrie tetraedrică, în mod amănunțit, pentru a ne face o idee asupra procedeelor de calcul.

Metoda cîmpului slab. Perturbația electrostatică. Ionul Mn^{2+} are o configurație $A(3d)^5$ unde A înseamnă configurația argonului. Toți cei cinci electroni d pot fi impari. În acest caz $S=\frac{5}{2}$ și multiplicitatea $2S+1=6$. Dacă doi din cei cinci electroni sînt împerecheați $S=\frac{3}{2}$ și $2S+1=4$. În sfîrșit dacă există patru electroni împerecheați doi cîte doi $S=\frac{1}{2}$ și $2S+1=2$. Din cele expuse se poate trage concluzia că din configurația $(3d)^5$ derivă termeni de sextet, de cuadruplet și de dublet.

Numărul de funcții produs este dat de relația:

$$\frac{10!}{n!(10-n)!}=\frac{10!}{5!5!}=252$$

Dintre aceste funcții proprii $(2S+1)(2L+1)=6$ caracterizează sextetul ceea ce înseamnă că există un singur termen, 96 corespund cuadrupleților și 150 dubleților. Termenul ^6S este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{5}{2}\,0\,M_S0\right)$ cu $M_S=\pm\frac{5}{2},\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$, în total șase funcții. Termenul ^4P este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\cdot\left(\frac{3}{2}\,1\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm1,0$ adică de douăsprezece funcții. Termenul ^4D este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{3}{2}\,2\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm2,\pm1,0$. în total douăzeci de funcții. Termenul ^4F și este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{3}{2}\,3\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm3,\pm2,\pm1,0$, adică în total douăzeci și opt de funcții. Termenul ^4G este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{3}{2}\,4\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=\pm\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm4,\pm3,\pm2\pm1,0$, adică în total 36 funcții. Termenul ^2S este caracterizat de funcțiile $\psi\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\,0\right)$ și $\psi\left(\frac{1}{2}\,0-\frac{1}{2}\,0\right)$. Termenul ^2P este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{1}{2}\,1\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm1,0$ deci, în total șase funcții. Termenii ^2D sînt caracterizați de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi(S2M_SM_L)$ unde $S=\pm\frac{1}{2},0$, $M_S=\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm2,\pm1,0$ în total 30 de funcții. Termenii ^2F sînt caracterizați de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi(S\,3\,M_SM_L)$, unde $S=\pm\frac{1}{2}$, $M_S=\pm\frac{1}{2}$ și $M_L=\pm3,\pm2,\pm1,0$ deci în total 36 funcții. Termenul ^2H este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L)=\psi\left(\frac{1}{2}\,5\,M_SM_L\right)$ unde $M_S=$

* W. W. H o l l o w a y Jr, M. K e s t i g i a n. Spectrochim. Acta 22. 1381 (1966).
1 J. P. F a c k l e r, D. G. H o l a h. Inorg. Chem. 4, 1721 (1965).
2 J. P. F a c k l e r, I. D. C h a w l a, Inorg. Chem. 3, 1130 (1964).
3 W. E. H a t f i e l d, R. C. F a y, C. E. P f l u g e r, T. S. P i p e r. J. Am. Chem. Soc. 85, 265 (1963).
4 L. D. J o n e s, M. A. R u n c i m a n. Proc. Phys. Soc. 76, 996 (1960).
** W. A. R u n c i m a n, R.W. G. Syme; Phil. Mag. 8, 605 (1963).

$= \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm 5,\ \pm 4,\ \pm 3,\ \pm 2,\ \pm 1, 0$ în total 22 funcții. Termenul ^2D este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_SM_L) = \psi\left(\frac{1}{2}\ 6\ M_SM_L\right)$ unde $M_S = \pm\frac{1}{2}$ iar $M_L = \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ deci în total 26 funcții.

Prevederea termenilor. Pentru prevederea termenilor care derivă din configurația $(3\ d)^5$ se scriu funcțiile proprii produs și se aranjează într-un tabel. În tabelul 49 este dat numărul funcțiilor proprii produs care corespund la diferite valori ale lui M_L și M_S și termenii spectrali corespunzători.

Tabelul 49

Numărul funcțiilor proprii produs ai configurației $(3d)^5$ și termenii corespunzători

M_L \ M_S	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	Termeni
6	0	0	1				^2I
5	0	0	2				^2H
4	0	1	5				$^2G\,^2G\,^4G$
3	0	2	8				$^2F\,^2F\,^4F$
2	0	3	12				$3\,^2D\,^4D$
1	0	4	14				$^2P\,^4P$
0	1	5	16				$^2S\,^6S$
-1 : -6							

Pentru a exemplifica găsirea termenilor spectrali să luăm în considerare căsuța $M_S = \frac{1}{2}$ și $M_L = 6$. Acestei căsuțe îi corespunde funcția proprie produs $\psi = (2^+2^-1^+1^-0^+)$. Se observă că această funcție

proprie produs are $M_S = \frac{1}{2}$ și $M_L = 6$. În consecință aceasta corespunde unui termen ^2I. Acest termen este caracterizat de $(2\ S+1)\ (2\ L+1) = 26$ funcții proprii $\psi(SLM_SM_L)$. Majoritatea funcțiilor proprii $\psi(SLM_S\ M_L)$ sînt combinații liniare ale funcțiilor proprii produs.

În caseta $M_S = \frac{3}{2}$ și $M_L = 5$ nu există nici una din funcțiile proprii $\psi\ (SLM_SM_L)$ enumerate mai sus. Caseta $M_S = \frac{1}{2}$ și $M_L = 5$ conține funcțiile $\psi\ (SLM_SM_L) = \psi\left(\frac{1}{2}\ 6\ \frac{1}{2}\ 5\right)$ și $\psi\ (SLM_SM_L = \psi\left(\frac{1}{2}\ 5\ \frac{1}{2}\ 5\right)$ care corespund termenilor ^2I și ^2H. Caseta $M_S = \frac{3}{2}$ și $M_L = 4$ conține funcția proprie $\psi\ (SLM_SM_L) = \psi\left(\frac{3}{2}\ 4\ \frac{3}{2}\ 4\right)$. Această funcție proprie corespunde termenului ^4G. În total există $(2\ S+1)\ (2\ L+1) = \left(2 \cdot \frac{3}{2} + 1\right)(2.4+1) = 4 \cdot 9 = 36$ funcții $\psi\ (SLM_SM_L)$ care caracterizează termenul ^4G. Prin considerații analoge se găsesc toți termenii spectrali conținuți în tabelul 49 epuizîndu-se cele 252 funcții proprii $\psi(SLM_SM_L)$.

Calculul funcțiilor proprii $\psi\ (SLM_SM_L)$. Funcțiile proprii $\psi\ (SLM_SM_L)$ cu puține excepții sînt combinații liniare ale funcțiilor proprii produs. Pentru a arăta modul de calcul al acestor combinații liniare se iau, ca exemplu, funcțiile proprii $\psi\ (SLM_SM_L)$ ale termenului ^4G. S-a observat că în caseta $M_S = \frac{3}{2}$ și $M_L = 4$ există o singură funcție proprie produs $\psi = (2^+2^-1^+0^+-1^+)$. Această funcție corespunde termenului ^4G, și este funcția proprie $\psi_1\ (SLM_SM_L) = (2^+2^-1^+0^+-1^+)$. Există $4 \cdot 9 = 36$ astfel de funcții. Căutarea acestora se face utilizînd metoda de la pagina 178. Prin urmare:

$$\mathbf{L}\psi(LM_L) = \mathbf{L}\psi(4,4) = \sqrt{(4+4)\ (4-4+1)}\ \psi(4,\ 3) = \sqrt{8}\psi(4,\ 3),$$

$$\mathbf{L}\psi(2^+2^-1^+0^+-1^+) = -\sqrt{(2+2)\ (2-2+1)}\ \psi(2^+1^+1^-0^+-1^+) +$$

$$+\sqrt{(2-1)\ (2+1+1)}\ \psi(2^+2^-1^+0^+-2^+) =$$

$$= -\sqrt{4}\psi(2^+1^+1^-0^+-1^+) + \sqrt{4}\psi(2^+2^-1^+0^+-2^+).$$

Egalînd cele două relații de mai sus se obține:

$$\sqrt{8}\psi(4,\ 3) = \sqrt{4}\psi(2^+2^-1^+0^+-2^+) - \sqrt{4}\psi(2^+1^+1^-0^+-1^+)$$

Se poate trage concluzia:

$$\psi_2(SLM_SM_L)=\psi_2\left(\frac{3}{2}4\,\frac{3}{2}3\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi(2^+2^-1^+0^+-2^+)-$$
$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\psi\,(2^+1^+1^-0^+-1^+)$$

Printr-un procedeu analog asupra funcției proprii ψ_2 se obține funcția proprie ψ_3 etc. Rezultă în acest mod expresiile pentru cele nouă funcții $\psi(SLM_SM_L)$ din tabelul 50. Lista completă a funcțiilor proprii $\psi(SLM_SM_L)$ este dată în lucrarea lui C. F u r l a n i*.

În cele de mai sus nu s-a insistat asupra găsirii funcțiilor proprii produs care se pot găsi prin procedee elementare. Astfel, de exemplu, căsuța $M_S=\frac{5}{2}$ și $M_L=0$ este ocupată de o singură funcție proprie produs: $\psi=(2^+1^+0^+-1^+-2^+)$. Toate funcțiile monoelectronice au $M_S=\frac{1}{2}$ pentru a se realiza $M_L=\frac{5}{2}$.

Combinația de mai sus de funcții monoelectronice este singura posibilă pentru a realiza $M_L=0$.

În căsuța $M_L=3$ și $M_S=\frac{3}{2}$ există două funcții proprii produs $\psi_1=(2^+2^-1^+0^+-2^+)$ și $\psi_2=(2^+1^+1^-0^+-1^+)$. Deoarece valorile $M_S=\frac{3}{2}$ și $M_L=3$ se pot realiza cu două produse ale funcțiilor monoelectronice 3 *d*.

Calculul energiei termenilor configurației $(3\,d)^5$. Se calculează pentru exemplificare energia termenului ^6S. Una dintre funcțiile care caracterizează acest termen este $\psi_1=(2^+1^+0^+-1^+-2^+)$. Restul funcțiilor $\psi(SLM_SM_L)$ nu interesează deoarece utilizîndu-le duc la aceiași valoare a energiei termenului ^6S.

Așa cum se cunoaște din capitolul 3, energia perturbației electrostatice în cazul unei stări polielectronice se reduce la o sumă de integrale coulombiene și de schimb ale căror valori se calculează pe baza tabelului 37. În consecință:

$$E(d^5,\ ^6S)=\langle\psi_1\,|\,\mathbf{V}\,|\,\psi_1\rangle,$$

* C. F u r l a n i. *Autofunzioni di alcune configurazioni d^n in accoppiamento Russell-Saunders e loro proprieta di transformazione*. Trieste, 1957.

Tabelul 50

Funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ cu $M_S=\frac{3}{2}$ ale termenului ^4G

$$\psi_1\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,4\right)=(2^+2^-1^+0^+-1^+)$$

$$\psi_2\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,3\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}(2^+2^-1^+0^+-2^+)-\frac{1}{\sqrt{2}}(2^+1^+1^-0^+-1^+)$$

$$\psi_3\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,2\right)=\sqrt{\frac{3}{14}}(2^+2^-1^+-1^+-2^+)-\frac{2}{\sqrt{7}}(2^+1^+1^-0^+-2^+)+$$
$$+\sqrt{\frac{3}{14}}(2^+1^+0^+0^--1^+)$$

$$\psi_4\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,1\right)=\sqrt{\frac{1}{14}}(2^+2^-0^+-1^+-2^+)-\sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+1^--1^+-2^+)+$$
$$+\sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+0^+0^-2^+)-\sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^+-1^+-1^-)$$

$$\psi_5\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,0\right)=-\sqrt{\frac{1}{70}}(2^+1^+0^+-1^+-2^-)-\sqrt{\frac{1}{70}}(2^-1^+0^+-1^+-2^+)-$$
$$-\sqrt{\frac{36}{70}}(2^+1^+0^--1^+-2^+)+\sqrt{\frac{16}{70}}(2^+1^-0^+-1^+-2^+)+$$
$$+\sqrt{\frac{16}{70}}(2^+1^+0^+-1^--2^+)$$

$$\psi_6\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-1\right)=\sqrt{\frac{1}{14}}(1^+1^-0^+-1^+-2^+)-\sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^--2^+-2^-)-$$
$$-\sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+-1^+-1^--2^+)-\sqrt{\frac{3}{7}}(2^+0^+0^--1^+-2^+)$$

$$\psi_7\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}-2\right)=\frac{2}{\sqrt{7}}(2^+0^+-1^+-1^--2^+)-\sqrt{\frac{3}{14}}(2^+1^+-1^+-2^+-2^-)-$$
$$-\sqrt{\frac{3}{14}}(1^+0^+0^--1^+-2^+)$$

$$\psi_8\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}-3\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}(1^+0^+-1^+-1^--2^+)-\frac{1}{\sqrt{2}}(2^+0^+-1^+-2^+-2^-)$$

$$\psi_9\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}-4\right)=-(1^+0^+-1^+.-2^+-2^-)$$

unde ψ_1 este funcţia proprie produs de mai sus, şi **V** operatorul de perturbaţie electrostatică. Integrala de mai sus se transformă în următoarele integrale coulombiene şi de schimb:

$$E(d^5, {}^6S)=<\psi_1|\,\mathbf{V}\,|\,\psi_1>=<(2^+1^+0^+-1^+-2^+)|\,\mathbf{V}\,|\,(2^+1^+0^+-1^+-2^+)>$$

$$<(2^+1^+)|\,\mathbf{V}\,|\,(2^+1^+)>=I(2^+1^+)=A-2\,B+C$$

$$<(2^+1^+)|\,\mathbf{V}\,|\,(1^+2^+)>=K(2^+1^+)=6\,B+C.$$

$I(2^+0^+)=A-4\,B+C$	$K(2^+0^+)=4\,B+C$
$I(2^+-1^+)=A-2\,B+C$	$K(2^+-1^+)=C$
$I(2^+-2^+)=A-4\,B+2\,C$	$K(2^+-2^+)=2\,C$
$I(1^+0^+)=A+2\,B+C$	$K(1^+0^+)=B+C$
$I(1^+-1^+)=A+B+2\,C$	$K(1^+-1^+)=6\,B+2\,C$
$I(1^+-2^+)=A-2\,B+C$	$K(1^+-2^+)=C$
$I(0^+-1^+)=A-2\,B+C$	$K(0^+-1^+)=B+C$
$I(0^+-2^+)=A-4\,B+C$	$K(0^+-2^+)=4\,B+C$
$I(-1^+-2^+)=A-2\,B+C$	$K(-1^+-2^+)=6\,B+C$
$10\,A-7\,B+12\,C$	$28\,B+12\,C$

$$E(d^5, {}^6S)=10\,A-35\,B.$$

Energia termenilor de sextet şi cuadruplet, în parametrii R a c a h, obţinută prin procedee ca mai sus este dată în tabelul 51.

Tabelul 51

Energia termenilor de sextet şi cuadruplet ai config. $(3d)^5$

Termen	Energie
^6S	$10A-35B$
^4G	$10A-25B+5C$
^4F	$10A-13B+7C$
^4D	$10A-18B+7C$
^4P	$10A-28B+7C$

Menţionăm că pentru interpretarea spectrelor combinaţiilor complexe tetraedrice ale manganului bivalent este suficient să se ia în considerare termenii de mai sus.

Perturbaţia datorită cîmpului liganzilor. Problema care se pune este de a căuta în primul rînd componentele ireductibile în care se

scindează termenii cuplajului R u s s e l l - S a u n d e r s. Operaţiile de simetrie ale grupului tetraedric T_d sînt E, C_3, C_2, σ_d şi S_4. Operaţiile de simetrie amplasate în tetraedru se observă în figura 41.

S-a arătat anterior că pentru a cerceta modul în care se transformă o bază polielectronică de funcţii proprii corespunzătoare unui termen spectral sub acţiunea operaţiilor de simetrie este suficient să se cerceteze modul în care se transformă o bază monoelectronică. Această bază monoelectronică trebuie să posede aceiaşi valoare a lui l ca şi valoarea L a bazei polielectronice. Sistemul de caractere reductibile într-o reprezentare monodimensională care posedă valoarea $l=0$, $[(2\,l++1)=1]$ ca şi valoarea $L=0$ pentru un termen S a configuraţiei $(3d)^5$ studiată în acest caz este dat în tabelul 52.

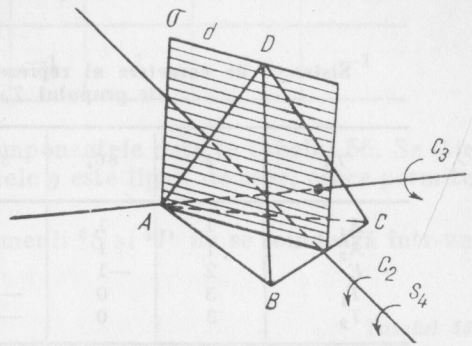


Fig. 41 Elemente de simetrie ale tetraedrului.

Tabelul 52

Sistem de caractere reductibile în reprezentarea monodimensională

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_{(2l+1)=1}\ l=0(S)$	1	1	1	1	1

Reducerea acestor reprezentări după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului T_d din tabelul 53 furnizează următorul rezultat:

$$n_{A_1}=\frac{1}{24}(1+8+3+6+6)=1$$

Toate celelalte reprezentări ireductibile nu sînt cuprinse în reprezentarea reductibilă de mai sus. În consecinţă $\Gamma_{^6S}\rightarrow A_1$. Se observă

că ^6S se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d ca reprezentarea ireductibilă A_1 și nu se scindează în mai multe componente.

O reprezentarea tridimensională $[(2\,l+1)=3]$ cu $l=1$ corespunde la $L=1$, adică unui termen P. Sistemul de caractere reductibile în

Tabelul 53

Sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	—1	—1
E	2	—1	2	0	0
T_1	3	0	—1	—1	1
T_2	3	0	—1	1	—1

reprezentarea tridimensională este dat în tabelul 54. Aplicarea formulei cunoscute duce la rezultatul:

$$n_{T_1}=\frac{1}{24}(9+0+3+6+6)=\frac{24}{24}=1.$$

În consecință:

$$\Gamma_{2l+1=3}=T_1$$

Tabelul 54

Sistem de caractere reductibile în reprezentarea tridimensională

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_{(2l+1=3)}(l=1,P)$	3	0	—1	—1	1

Pentru o reprezentare 5 — dimensională $[(2\,l+1)=5]$ cu $l=2$ care este echivalent valoric cu $L=2$ ce corespunde unui termen D, se obține sistemul de caractere reductibil din tabelul 55.

Utilizarea procentului de mai sus duce la rezultatul:

$$\Gamma_{2l+1=5}=E_g+T_{2g} \qquad (5.94)$$

Prin procedee asemănătoare se trage concluzia că într-un cîmp de simetrie tetraedrică termenii de sextet și de cuadruplet ai configura-

Tabelul 55

Sistem de caractere reductibile în reprezentarea 5-dimensională

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_{(2l+1=5)}(l=2,\ D)$	5	—1	1	1	—1

ției $(3\,d)^5$ se scindează în componentele date în tabelul 56. Se știe că pentru un tetraedru indicele g este lipsit de sens, ceace permite neglijarea lui.

Tabelul 56 ne arată că termenii ^6S și ^4P nu se scindează într-un cîmp de simetrie tetraedrică.

Tabelul 56

Componentele ireductibile în care se scindează termenii configurației $(3d)^5$

Termen	Componente ireductibile
^6S	A_1
^4P	T_1
^4D	$E+T_2$
^4F	$A_2+T_1+T_2$
^4G	$A_1+E+T_1+T_2$

Pe de altă parte, se poate observa că în ultimă instanță este necesar să se ia în considerație o interacție de configurație.

Este necesar să se cunoască combinațiile liniare ale funcților proprii $\psi(SLM_SM_L)$ care se transformă analog reprezentările ireductibile corespunzătoare fiecărui termen. Acestea sînt date în tabelul 57.

Calculul energiei de interacție cu cîmpul liganzilor. Funcțiile proprii din tabelul 57 se pot concretiza și pot fi utilizate pentru calculul energiei de interacție cu cîmpul liganzilor. Pentru acest calcul este suficientă una dintre combinațiile liniare de funcții proprii care caracterizează componentele ireductibile.

Cu titlul de exemplu se va calcula în cele ce urmează energia componentei T_1 a termenului ^4P. Pentru aceasta trebuie să se țină seamă de faptul că funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ sînt combinații liniare

Tabelul 57

Combinaţiile liniare corespunzătoare reprezentărilor ireductibile ale unor termeni de sextet şi cuadruplet ai configuraţiei $(3d)^5$ Grup O_h.

Termen	Γ	Autofuncţiuni
1	2	3
S	A_{1g}	$\sigma_1=(SOM_sO)$
P	T_{1g}	$\pi_1=(S1\,M_sO)$
	T_{1g}	$\pi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S1M_s1)-(S1M_s-1)]$
	T_{1g}	$\pi_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S1M_s1)+(S1M_s-1)]$
D	E_{2g}	$\delta_1=(S2\,M_sO)$
	E_{2g}	$\delta_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S2\,M_s2)+(S2\,M_s-2)]$
	T_{2g}	$\delta_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S2\,M_s2)-(S2\,M_s-2)]$
	T_{2g}	$\delta_4=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S2\,M_s1)-(S2\,M_s-1)]$
	T_{2g}	$\delta_5=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S2M_s1)+(S2\,M_s-1)]$
F	A_{2g}	$\varphi_1=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S3\,M_s2)-(S3\,M_s-2)]$
	T_{1g}	$\varphi_2=(S3M_sO)$
	T_{1g}	$\varphi_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}\,[(S3\,M_s3)+(S3\,M_s-3)]+\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}\,[(S3\,M_s1)+(S3\,M_s-1)]$
	T_{1g}	$\varphi_4=\sqrt{\frac{5}{16}}\,[(S3\,M_s3)-(S3\,M_s-3)]-\sqrt{\frac{3}{16}}\,[S3\,M_s1)-(S3\,M_s-1)]$
	T_{2g}	$\varphi_5=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S3M_s2)+(S3\,M_s-2)]$

Biblioteca Facultăţii de Chimie

Tabelul 57 (continuare)

1	2	3
	T_{2g}	$\varphi_6=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}\,[(S\,3\,M_s3)+(S\,3\,M_s-3)]-\frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}\,[(S3\,M_s1)+(S3\,M_s-1)]$
	T_{2g}	$\varphi_7=\sqrt{\frac{3}{16}}\,[(S3M_s3)-(S3\,M_s-3)]+\sqrt{\frac{5}{16}}\,[(S3M_s1)-(S3\,M_s-1)]$
G	A_{1g}	$\gamma_1=\sqrt{\frac{7}{12}}\,(S\,4\,M_sO)+\sqrt{\frac{5}{24}}\,[(S\,4\,M_s\,4)+(S\,4\,M_s-4)]$
	E_g	$\gamma_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S4\,M_s2)+(S4\,M_s-2)]$
	E_g	$\gamma_3=\sqrt{\frac{5}{12}}\,(S\,4\,M_sO)-\sqrt{\frac{7}{24}}\,[(S4\,M_s4)+(S4\,M_s-4)]$
	T_{1g}	$\gamma_4=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S4\,M_s4)-(S4\,M_s-4)]$
	T_{1g}	$\gamma_5=\sqrt{\frac{7}{16}}\,[(S4\,M_s1)-(S4\,M_s-1)]+\sqrt{\frac{1}{16}}\,[(S\,4\,M_s3)-(S\,4\,M_s-3)]$
	T_{1g}	$\gamma_6=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}\,[(S4\,M_s1)+(S4\,M_s-1)]-\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}\,[(S4\,M_s3)+(S4\,M_s-3)]$
	T_{2g}	$\gamma_7=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,[(S4\,M_s2)-(S4\,M_s-2)]$
	T_{2g}	$\gamma_8=\sqrt{\frac{1}{16}}\,[(S4\,M_s1)-(S4\,M_s-1)]-\sqrt{\frac{7}{16}}\,[(S4\,M_s3)-(S4\,M_s-3)]$
	T_{2g}	$\gamma_9=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}\,[(S4\,M_s1)+(S4\,M_s-1)]+\frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}\,[(S4\,M_s3)+(S4\,M_s-3)]$

de funcţii polielectronice produs, aşa cum s-a arătat mai sus. În cazul ales pentru exemplificare se obţine:

$$\pi_1=\psi(S\ 1\ M_S0)=\psi\left(\frac{3}{2}\ 1\frac{3}{2}\ 0\right)=-\sqrt{\frac{2}{20}}\psi\ (2^+1^-0^+-1^+-2^+)-$$

$$-\sqrt{\frac{8}{20}}\ \psi\ (2^-1^+0^+-1^+-2^+)+\sqrt{\frac{8}{20}}\psi(2^+1^+0^+1^+-2^-)+$$

$$+\sqrt{\frac{2}{20}}\psi(2^+1^+0^+-2^--2^+),$$

$$E^4T_1(d^5,\ ^4P)=E(^4P)+\frac{2}{20}\ [<2|\ \mathbf{V}\ |\ 2>+<1|\ \mathbf{V}\ |1>+<0|\ \mathbf{V}\ |0>+$$

$$+<-1|\mathbf{V}|-1>+<-2|\mathbf{V}|-2>]+\frac{8}{20}\ [<2|\ \mathbf{V}\ |\ 2>+<1|\mathbf{V}|1>+$$

$$+<0|\mathbf{V}|0>+<-1|\mathbf{V}|-1>+<-2|\mathbf{V}|-2>]+\frac{8}{20}\ [<[2|\mathbf{V}|2>+$$

$$+<1|\ \mathbf{V}\ |\ 1>+<0|\ \mathbf{V}\ |\ 0>+<-1|\ \mathbf{V}\ |\ -1>+<-2|\ \mathbf{V}\ |$$

$$-\ 2>]+\frac{2}{20}\ [<2|\mathbf{V}|2>+<1|\mathbf{V}|1>+<0|\mathbf{V}|0>+<-1|\mathbf{V}|$$

$$-1>+<-2|\mathbf{V}|-2>]=\frac{4\cdot 2+8\cdot 4}{20}<2|\mathbf{V}|2>+\frac{4\cdot 2\cdot+8\cdot 4}{20}<1|\mathbf{V}|1>+$$

$$+\frac{2\cdot 2+8\cdot 2}{20}<0|\ \mathbf{V}\ |0>=2<2|\ \mathbf{V}\ |2>+2<1|\mathbf{V}|1>+<0|\ \mathbf{V}\ |0>=$$

$$=8\ G(0)-\frac{8}{54}\ G(4)+8G(0)+\frac{16}{27}\ G\ (4)-\frac{4}{9}\ G\ (4)=20\ G\ (0)-$$

$$-\frac{4}{45}\ \Delta+\frac{16}{45}\Delta-\frac{12}{45}\ \Delta=E(^4P)+20\ G(0).$$

În cele de mai sus s-a ţinut seama de valoarea integralelor monoelectronice şi de relaţia între $G(4)$ şi Δ în cazul unui tetraedru.

În mod analog se pot calcula energiile celorlalte componente ireductibile.

Interacţiunea de configuraţie. S-a arătat mai sus că este vorba de o interacţie de configuraţie între termenii ^4D şi ^4G care conţin o componentă ^4E, ceace duce la o ecuaţie seculară de gradul 2. În al doilea rînd apare o interacţie de configuraţie între termenii ^4P, ^4F, şi ^4G care posedă componenta ireductibilă $^4T_1$, ceace furnizează o ecuaţie seculară de gradul 3. În sfîrşit apare o interacţie de configuraţie între termenii ^4G, ^4F şi ^4D care conţin o componentă comună $^4T_2$ ceea ce dă naştere unei ecuaţii seculare de gradul 3.

În vederea scrierii ecuaţiei seculare se notează energia termenilor şi se raportează la $^4G=0$ (tabelul 60).

Menţionăm aici cu titlu de curiozitate că aceste combinaţii liniare depind de grupul de simetrie în care se lucrează. Astfel pentru D_{4h} autofuncţiunile primilor termeni spectrali sînt date în tabelul 58.

Tabelul 58

Combinaţii liniare de funcţii $\psi\ (SLM_SM_L)$. Grup D_{4h}

Termen	Reprezentare	Funcţie proprie
S	A_{1g}	$\sigma_1=(SOM_SO)$
P	A_{2g}	$\pi_1=(S1M_SO)$
	E_g	$\pi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\ [(S1M_S1)-(S1M_S-1)]$
	E_g	$\pi_3=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\ [(S1M_S1)+S_2M_S-1)]$
D	A_{1g}	$\delta_1=(S2M_SO)$
	B_{1g}	$\delta_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\ [S2M_S2)+(S2M_S-2)]$
⋮	⋮	⋮

Ecuaţia seculară care descrie interacţia de configuraţie între componentele ^4E ale termenilor ^4D şi ^4G se poate scrie în general astfel:

^4E_g	$E_g(^4G)$	$E_g(^4D)$
$E_g(^4G)$	$0-E$	$(E_\varepsilon,\ \mathbf{V}\ E_\varepsilon)$
$E_g(^4D)$	$(E_\varepsilon \mathbf{V} E_\varepsilon)$	$7\ B-E$

(5.95)

Pentru rezolvarea acestei ecuaţii trebuie calculat elementtul de matrice $(E_\varepsilon,\ \mathbf{V}\ E_\varepsilon)$. Este necesar să se observe că se aleg funcţiile proprii care corespund aceleiaşi reprezentări. Se prezintă modul în care se găsesc aceste funcţii proprii. În primul rînd se aleg funcţiile de acelaş tip ale reprezentării ireductibile E:

$$E_\varepsilon\ (^4D)=\delta_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\ [(S2M_2 2)+(S2M_S-2)], \tag{5.96}$$

$$E_\varepsilon\ (^4G)=\gamma_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\ [(S4M_S2)+(S4M_S-2)]. \tag{5.97}$$

Pentru explicitarea acestora este necesar să se cunoască funcţiile $\psi(SLM_SM_L)$. În cele ce urmează se calculează $\psi(SLM_SM_L) = \psi(S2M_S2) = \psi\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}\ 2\right)$. Această funcţie proprie aparţine termenului ^4D. Numărul funcţiilor proprii $\psi(SLM_SM_L)$ cu $S=\frac{3}{2}$ şi $L=2$ este $(2S+1)(2L+1)=\left(2\cdot\frac{3}{2}+1\right)(2\cdot 2+1)=20$. Există deci cinci funcţii proprii cu $M_S=\frac{3}{2}$.

În caseta $M_L=2$ şi $M_S=\frac{3}{2}$ există trei funcţii proprii produs (tabelul 49). Funcţiile $\psi(SLM_SM_L)$ sînt combinaţii liniare ale funcţiilor proprii produs. Deci se poate scrie:

$$\psi\left(\frac{3}{2}2\ \frac{3}{2}\ 2\right) = x\psi(2^+1^+1-0^+-2^+) + y\psi(2^+2-1^+-1^+-2^+) + z\psi(2^+1^+0^+0^- -1^+).$$

Relaţiile de ortogonalitate se scriu:

$$\int \psi\left(\frac{3}{2}2\ \frac{3}{2}\ 2\right)\psi\left(\frac{3}{2}4\ \frac{3}{2}\ 2\right)\,d\tau = 0 = -\frac{2}{7}\,x + \frac{3}{14}\,y + \frac{3}{14}\,z = 0,$$

$$\int \psi\left(\frac{3}{2}2\ \frac{3}{2}\ 2\right)\psi\left(\frac{3}{2}3\ \frac{3}{2}2\right)d\tau = 0 = \frac{1}{2}\,y - \frac{1}{2}\,z = 0.$$

Relaţia de normare a combinaţiei liniare de mai sus se scrie:

$$x^2+y^2+z^2=1.$$

Rezolvînd sistemul de ecuaţii de mai sus se obţine:

$$x=\frac{3}{7},\quad y=\frac{2}{7}\quad \text{şi}\quad z=\frac{2}{7}.$$

Cu coeficienţii de mai sus se poate scrie:

$$\psi_1\left(\frac{3}{2}2\ \frac{3}{2}\ 2\right) = \sqrt{\frac{3}{7}}\psi(2^+1^+1-0^+-2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\psi(2^+2-1^+-1^+-2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\psi(2^+1^+0^+0^--1^+).$$

Printr-o metodă analogă celei expuse la pagina 178 se pot găsi şi celelalte patru funcţii $\psi\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}M_L\right)$ unde $M_L=\pm 2$, ± 1 şi 0 (tabelul 59). Pentru interesele noastre este suficientă o singură funcţie.

Tabelul 59

Funcţiile proprii $\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}M_L\right)$ ale ^4D

$$\psi_1\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}\ 2\right) = \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+1-0^+-2^+) + \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+2-1^+-1^+-2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}(2^+1^+0^+0^--1^+)$$

$$\psi_2\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}\ 1\right) = \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+1^--1^+-2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^+0^--2^+) + \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+2-0^+-1^+-2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+0^+-1^+-1^-)$$

$$\psi_3\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}\ 0\right) = \sqrt{\frac{4}{14}}(2^+1^+0^--1^+-2^+) + \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^+-1^+-2^+) + \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^+-1^--2^+) - \sqrt{\frac{2}{7}}(2^+1^+0^+-1^+-2^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}(2^-1^+0^+-1^+-2^+)$$

$$\psi_4\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}-1\right) = \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+0^+0^--1^+-2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+-1^+-1^--2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+0^+-2^+-2^-) + \sqrt{\frac{3}{7}}(1^+1^-0^+-1^+-2^+)$$

$$\psi_5\left(\frac{3}{2}\ 2\ \frac{3}{2}-2\right) = -\left[\sqrt{\frac{3}{7}}(2^+0^+-1^+-1^--2^+) + \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+-1^+-2^+-2^-) + \sqrt{\frac{3}{7}}(1^+0^+0^--1^+-2^+)\right]$$

În consecință funcția δ_2 de la pagina 201 se poate scrie în mod explicit în modul următor:

$$E_\varepsilon(^4D)=\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{3}{7}}\psi\,(2^+1^+1-0^+-2^+)+\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(2^+2-1^+-1^+-2^+)+\right.$$

$$+\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(2^+1^+0^+0^--1^+)-\sqrt{\frac{3}{7}}\psi\,(2^+0^+-1^+-1^--2^+)-$$

$$\left.-\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(2^+1^+-1^+-2^+-2^-)-\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(1^+0^+0^--1^+-2^+)\right].$$

Prin procedee analoge se obține și $E_\varepsilon\,(^4G)$:

$$E_\varepsilon(^4G)=\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{3}{14}}\psi\,(2^+2-1^+-1^+-2^+)-\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(2^+1^+1-0^+-2^+)+\right.$$

$$+\sqrt{\frac{3}{14}}\psi\,(2^+1^+0^+0^--1^+)+\sqrt{\frac{2}{7}}\psi\,(2^+0^+-1^+-1^--2^+)-$$

$$\left.-\sqrt{\frac{3}{14}}\psi\,(2^+1^+-1^+-2^+-2^-)-\sqrt{\frac{3}{14}}\psi\,(1^+0^+0^--1^+-2^+)\right].$$

Cu aceste date se poate calcula elementul de matrice:

$$<(E_\varepsilon(^4D),\mathbf{V}\,E_\varepsilon(^4G)>=\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}\,[3\,(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2)+2(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1)]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{28}}\sqrt{\frac{2}{14}}\,[(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2)]-\frac{2}{\sqrt{14}}\cdot\sqrt{\frac{3}{14}}\,[2(2|\mathbf{V}|2)+2(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1)+(0|\mathbf{V}|0)]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}\,[(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2)+2\,(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1)+2\,(0\,|\,\mathbf{V}\,|\,0)-(2\,|\,\mathbf{V}\,|-2)]-\frac{2}{\sqrt{14}}\cdot$$

$$\cdot\sqrt{\frac{3}{14}}\,[2(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2)+2(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1)+(0\,|\,\mathbf{V}\,|\,0)]+\sqrt{\frac{3}{28}}\sqrt{\frac{2}{14}}\,[3(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,(2)+$$

$$+2\,(1\,|\,\mathbf{V}\,|\,1)+(2\,|\mathbf{V}\,|\,-2)]-\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}\,[(2\,|\,\mathbf{V}\,|\,2)+2(1\,|\mathbf{V}\,|\,1)+$$

$$+2(0\,|\,\mathbf{V}\,|\,0)+(2\,|\,\mathbf{V}\,|-2)]=0.$$

În mod asemănător se calculează și alte elemente de matrice ale ecuațiilor seculare care tratează interacția de configurație. Pentru simplificarea ecuațiilor seculare se raportează energia termenilor la cea a termenului $^4G=0$ (tabelul 60).

Tabelul 60

Energia termenilor de cuadruplet ai configurației $(3d)^5$ raportată la $^4G=0$

Termeni	Componente	Energia termenilor nescindați	Energia termenilor scindați
^6S	$^6A_{1g}$	$10\,A-35\,B$	$-10\,B-5\,C$
^4G	$^4A_{1g}$	$10\,A-25\,B+5\,C$	0
	^4E_g	$10\,A-25\,B+5\,C$	0
	$^4T_{1g}$	$10\,A-25\,B+5\,C$	0
	$^4T_{2g}$	$10\,A-25\,B+5\,C$	0
^4F	$^4A_{2g}$	$10\,A-13\,B+7\,C$	$12\,B+2\,C$
	$^4T_{1g}$	$10\,A-13\,B+7\,C$	$12\,B+2\,C$
	$^4T_{2g}$	$10\,A-13\,B+7\,C$	$12\,B+2\,C$
^4D	^4E_g	$10\,A-18\,B+5\,C$	$7\,B$
	$^4T_{2g}$	$10\,A-18\,B+5\,C$	$7\,B$
^4P	$^4T_{1g}$	$10\,A-28\,B+7\,C$	$-3\,B+2\,C$

Ținînd seamă de acest tabel și de rezultatul calculului elementului de matrice nediagonal de mai sus, ecuația secular (5.95) devine:

$$\begin{vmatrix} 0-E & 0 \\ 0 & 7B-E \end{vmatrix}=0. \qquad (5.98)$$

Prin rezolvarea acestei ecuații se obțin valorile $E_1=0$ și $E_2=7B$

A doua ecuație secular se referă la componenta $^4T_1$ (^4G, ^4F, ^4P). Forma general a acesteia se scrie:

$^4T_{1g}$

	G	F	P
G	$0-E$	$(E_G,\mathbf{V}\,E_F)$	$(E_G,\mathbf{V}\,E_P)$
F	$(E_F,\mathbf{V}\,E_G)$	$12\,B+2\,C-E$	$(E_F,\mathbf{V}\,E_P)$
P	$(E_P,\mathbf{V}\,E_G)$	$(E_P,\mathbf{V}\,E_F)$	$-3\,B+2\,C-E$

$=0.$ (5.99)

Este necesar să se calculeze elementele de matrice nediagonale. Pentru aceasta sînt necesare funcţiile proprii:

$$|T_1 0\rangle = |10\rangle = \psi\left(\frac{3}{2}\,1\,\frac{3}{2}\,0\right) = \sqrt{\frac{1}{10}}\,\psi(2^+1^+0^+-1^--2^+) +$$

$$+\sqrt{\frac{4}{10}}\,\psi(2^+1^+0^+-1^+-2^-) - \sqrt{\frac{4}{10}}\,\psi(2^-1^+0^+-1^+-2^+) -$$

$$-\sqrt{\frac{1}{10}}\,\psi(2^+1^-0^+-1^+-2^+),$$

$$|T_1\,0\rangle = |30\rangle = \psi\left(\frac{3}{2}\,3\,\frac{3}{2}\,0\right) = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi(2^+1^-0^+-1^+-2^+) -$$

$$-\sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi(2^+1^+0^+-1^--2^+) + \sqrt{\frac{1}{10}}\,\psi(2^+1^+0^+-1^+-2^-) -$$

$$-\sqrt{\frac{1}{10}}\,\psi(2^-1^+0^+-1^+-2^+),$$

$$|T_1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\,|44\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\,|4-4\rangle = \psi\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-4\right) =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}}\,\psi(2^+2^-1^+0^+-1^+) + \sqrt{\frac{1}{2}}\,\psi(1^+0^+-1^+-2^+-2^-),$$

$$(E_F, \mathbf{V}\,E_G) = (E_G, \mathbf{V}\,E_F) = -4\sqrt{\frac{1}{10}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\frac{1}{2}\Delta = -\sqrt{\frac{1}{5}}\Delta.$$

În această relaţie s-a ţinut seamă de valorile integralelor monoelectronice în cîmp octaedric, transformate în parametrul Δ conform tabelului 61.

În mod asemănător se obţine:

$$(E_P, \mathbf{V}\,E_G) = (E_G, \mathbf{V}\,E_P) = -\frac{2}{\sqrt{5}}\Delta$$

şi

$$(E_P, \mathbf{V}\,E_F) = 0.$$

Tabelul 61.

Matricile operatorului V pentru un singur electron în cîmp octaedric

m_l	2	1	0	−1	−2
2	1/10 Δ	0	0	0	1/2 Δ
1	0	$-\frac{2}{5}\Delta$	0	0	0
0	0	0	3/5 Δ	0	0
−1	0	0	0	−2/5Δ	0
−2	1/2 Δ	0	0	0	1/10 Δ

Cu aceste date ecuaţia secular (5.99) devine:

$^4T_{1g}$	G	F	P
G	$0-E$	$\frac{1}{\sqrt{5}}\Delta$	$\frac{2}{\sqrt{5}}\Delta$
F	$\frac{1}{\sqrt{5}}\Delta$	$12B+2C-E$	0
P	$\frac{2}{\sqrt{5}}\Delta$	0	$-3B+2C-E$

$= 0,$ (5.100)

sau, $E^3-[(-3B+2C)+(12B+2C)]E^2+[(-3B+2C)(12B+2C)+$

$+\Delta^2]E+\frac{4}{5}\Delta^2(-3B+2C)+\frac{1}{5}\Delta^2(12B+2C)=0,$ (5.101)

sau, $E^3-[(^4P-{}^4G)+(^4F-{}^4G)]E^2+$

$+[(^4P-{}^4G)(^4F-{}^4G)-\Delta^2]E+$

$+0{,}8\,\Delta^2(^4F-{}^4G)+$

$+0{,}2\Delta^2(^4P-{}^4G)=0.$ (5.102)

Valorile termenilor spectrali pentru ionul liber sînt concentrate în tabelul 62. Pe baza acestui tabel se scriu ecuaţiile:

$^4P-{}^4G = 2344{,}4\ \text{cm}^{-1} = -3B+2C,$

$^4F-{}^4G = 16749{,}7\ \text{cm}^{-1} = 12B+2C.$

Din aceste ecuaţii se obţine: $B = 960{,}3\ \text{cm}^{-1}$ şi $C = 2\,613\ \text{cm}^{-1}$.

Tabelul 62

Valoarea energiei termenilor spectrali ai configuraţiei $(3d)^5$

Termen	Energie, cm^{-1}
^6S	0
^4G	26829,5
^4P	29168,9
^4D	32308,9
^4F	43574,2

Dacă se admite o descreștere a distanței termenilor ionului complex* în raport cu ionul liber de 5%, se obțin valorile: $B=912\ cm^{-1}$ și $C=2\,483\ cm^{-1}$. Luînd în considerare alte diferențe de termeni se obțin în locul celor două ecuații de mai sus, alte ecuații care dau valori puțin diferite pentru parametrii B și C. Pentru aceste motive se poate lucra cu o medie a acestora sau cu valorile diferite. În cele ce urmează se utilizează $B=850\ cm^{-1}$ și $C=3\,500\ cm^{-1}$ și $\Delta=5000\ cm^{-1}$. Se obține: $E^3-21650\,E^2+51{,}54.10^6E+366{,}25.10^9=0$. Într-o diagramă $f(E)$ și E se obțin trei puncte care taie axa E. Aceste puncte sînt soluțiile ecuației (5.102). Una din metodele de rezolvare a acesteia, constă în încercări. Se obțin valorile:

$$E(^4T_{1g})=-2\,952\ cm^{-1},$$
$$E(^4T_{1g})=\ 7\,105\ cm^{-1},$$
$$E(^4T_{1g})=\ 17\,518\ cm^{-1}.$$

Prin procedee asemănătoare se obține ecuația seculară (5.103) pentru interacția de configurație $^4T_{2g}$ (^4G, ^4F, ^4D):

$$\begin{array}{c|ccc|c} {}^4T_{2g} & & & & \\ \hline & 0-E & \sqrt{\frac{3}{7}}\Delta & 0 & \\ \hline & \sqrt{\frac{3}{7}}\Delta & 12B+2C-E & \frac{2}{\sqrt{7}}\Delta & =0, \\ \hline & 0 & \sqrt{\frac{2}{7}}\Delta & 7B-E & \end{array} \qquad (5.103)$$

care devine:

$$E^3-[(^4F-{}^4G)+(^4D-{}^4G)]E^2+[(^4F-{}^4G)(^4D-{}^4G)-\Delta^2]E+\frac{[3}{7}(^4D-{}^4G)\Delta^2=0. \qquad (5.104)$$

* J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 19 (1961) 54, *Efect nefelauxetic.*

Prin rezolvarea acestei ecuații se obține:

$$E(^4T_{2g})=-2\,370\ cm^{-1},$$
$$E(^4T_{2g})=\ 7\,750\ cm^{-1},$$
$$E(^4T_{2g})=\ 17\,760\ cm^{-1}.$$

Pe baza acestor date se poate trasa graficul din figura 42.

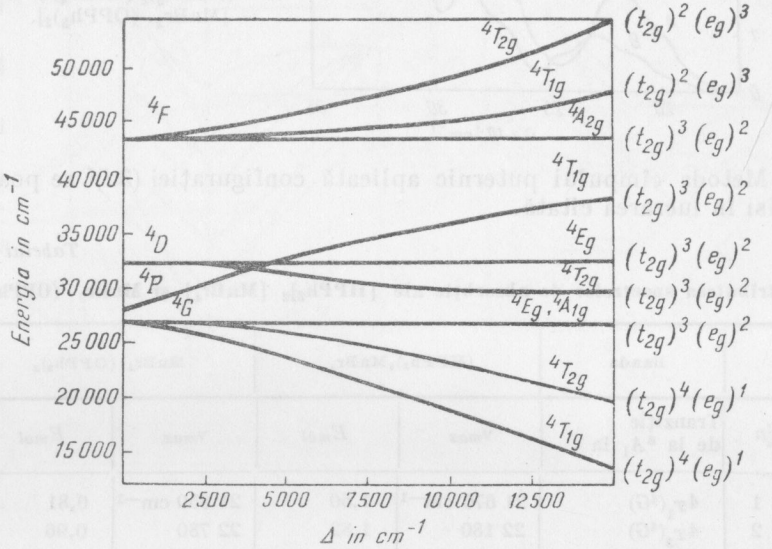


Fig. 42 Diagrama nivelelor ionului Mn^{2+} $(3d)^5$ în cîmp tetraedric.

Un test* pentru controlul acestor rezultate teoretice se poate obține ținînd seamă de spectrele de absorbție ale $[HPPh_3]_2\,MnBr_4$ (*A*) și $MnBr_2(OPPh_3)_2$ (B) date în figura 43. Ținînd seama de diagrama din figura 42 se poate face atribuirea benzilor observate la tranzițiile posibile (Tabelul 63). Atribuirea benzilor de absorbție ale

* *Sulla configurazione elettronica del manganese bivalente nei suoi complessi tetraedrici.* D. Negoiu și C. Furlani. Acad. Naz. dei Lincei Seria VIII vol. 35, fasc. 1—2 (1963).

$[HPPh_3]_2$ $[MnBr_4]$ și $MnBr_2[OPPh_3]_2$ se poate face ținînd seama și de alte detalii*.

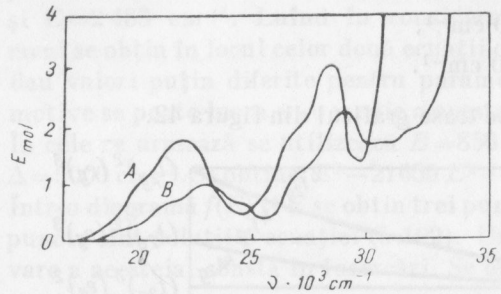


Fig. 43 Spectre de absorbție, *A* —$(HPPh_3)_2$ $(MnBr_4)$ și *B* — $[MnBr_2 \cdot (OPPh_3)_2]$.

Metoda cîmpului puternic aplicată configurației $(3d)^5$ se poate găsi în lucrarea citată.

Tabelul 63

Atribuirea spectrelor de absorbție ale $[HPPh_3]_2$ $[MnBr_4]$ și $MnBr_2$ $(OPPh_3)_2$

Nr.	Banda	$(HPPh_3)_2MnBr_4$		$MnBr_2(OPPh_3)_2$	
	Tranziție de la $^6A_1$ la	ν_{max}	E_{mol}	ν_{max}	E_{mol}
1	$4T_1(^4G)$	21 670 cm^{-1}	1,50	21 950 cm^{-1}	0,81
2	$4T_2(^4G)$	22 180	1,82	22 780	0,96
3	$^4A_1$ $^4E(^4G)$	23 120	0,89	23 755	0,66
4	$^4T_1(^4P)$ $^4T_2(^4D)$	22 660	2,10	26 705	1,11
5	$^4E(^4D)$	27 800	3,21	28 530	2,30

Goluri și particule Dacă se cercetează termenii care corespund unei anumite configurații d^q se observă că aceștia coincid cu termenii configurației d^{x-q} unde x este numărul total de electroni pe care îi poate conține substratul respectiv. Acest fapt decurge din aceea că un substrat complet, are un moment unghiular egal cu zero. În consecință rezultanta momentului configurației d^q și d^{x-q} trebuie să fie zero.

* C. Furlani, A. Furlani. J. Inorg. Chem. 19, 51 (1961).

Astfel, de exemplu, configurația p^4 care conține două goluri poate fi tratată în același fel ca și configurația p^2. Această teoremă se numește „Teorema echivalenței golurilor"*. Pentru configurații electronice d^n, cele de mai sus rezultă din tabelul 64. În baza acestei teoreme nu se vor mai trata în cele ce urmează configurațiile d^6, d^7, d^8 și d^9.

Tabelul 64.

Termeni pentru electroni echivalenți

Configurație electronică	Termeni
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F
d^3, d^7	^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F
d^4, d^6	2^1S, 2^1D, ^1F, 2^1G, ^1I, 2^3P, ^3D, 2^3F, ^3G, ^3H, ^5D
d^5	^2S, ^2P, 3^2D, 2^2F, 2^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S

De altfel exemplele anterioare pot fi ușor extinse la alte configurații și la cîmpuri cu simetrie diferită de simetria octaedrică, asupra cărora nu se insistă în prezenta lucrare.

Diagramele Tanabe și Sugano. Tanabe și Sugano** ținînd seama de variația parametrului R a c a h B(efectul nefelauxetic) au calculat diagramele energetice pentru configurațiile d^2-d^8 în cîmp de simetrie octaedrică, ținînd seama de toți termenii spectrali care derivă din aceste configurații (figura 44)***.

5.6. EFECTUL JAHN-TELLER

O teoremă datorită lui J a h n ș i T e l l e r**** afirmă că starea fundamentală a unei molecule și deci și a unui complex nu trebuie să fie degenerată sau trebuie să aibă o degenerare minimă. Aceasta

* A. B. P. L e v e r. *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Elsevier Publishing Company Amsterdam — 1968.

** T a n a b e și S u g a n o. J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954).

*** F. A. C o t t o n. *Applications de la theorie des groupes a la chimie.* Dunod Paris 1968.

**** H. A. J a h n, E. T e l l e r. Proc. Roy. Soc. (London) A 161, 220 (1937).

pag. 7

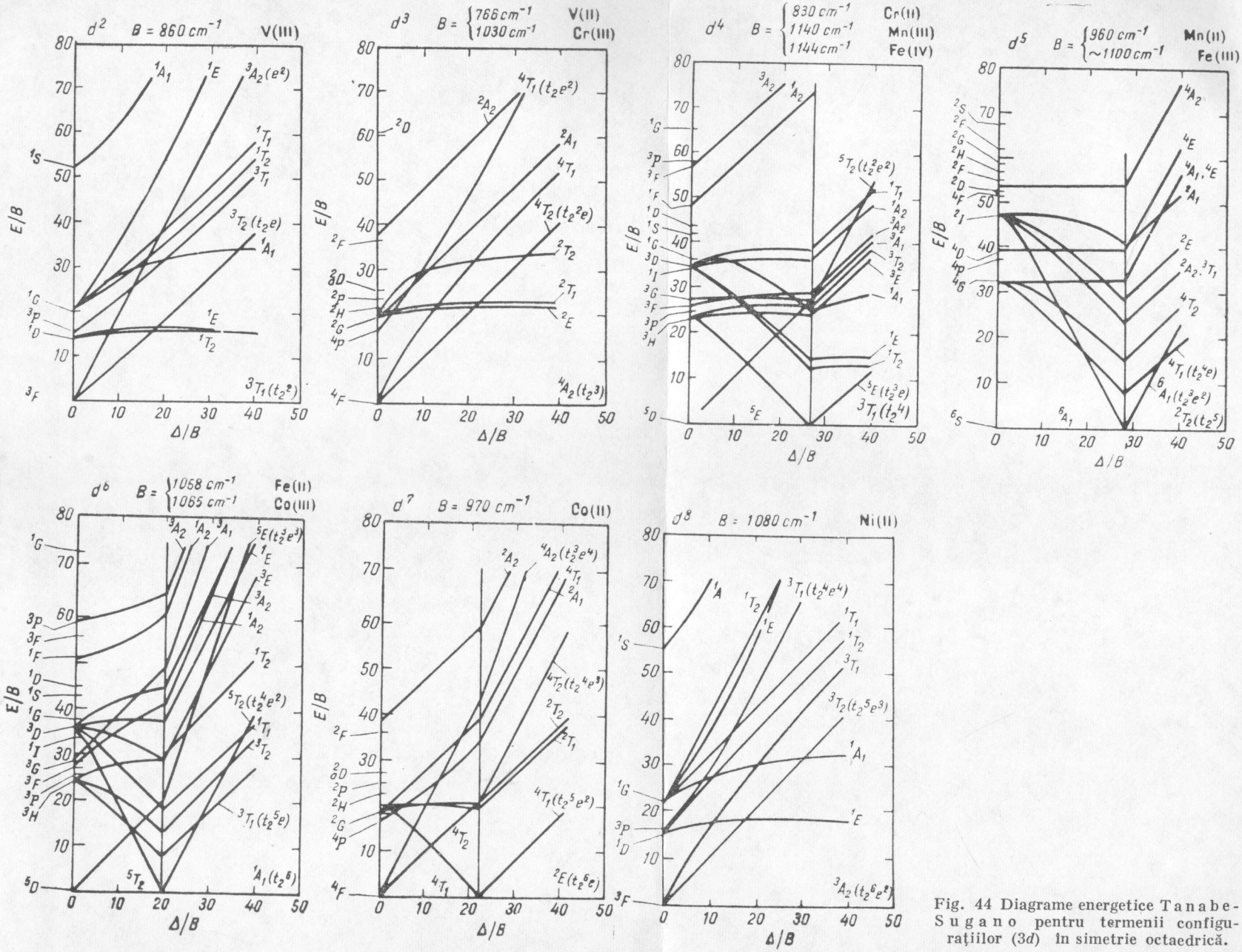


Fig. 44 Diagrame energetice Tanabe-Sugano pentru termenii configuraţiilor ($3d$) în simetrie octaedrică.

înseamnă că combinația respectivă se distorsează pentru a lua o simetrie mai scăzută. Se știe că o simetrie mai scăzută înseamnă ridicarea degenerării unor termeni și scăderea energiei lor, adică stabilizarea moleculei respective.

Se poate explica în mod intuitiv motivul pentru care o moleculă cu simetrie mare nu este stabilă. Se consideră de exemplu complecșii octaedrici ai Cr^{3+}. Ionul central are configurația $3d^3$. Starea fundamentală în complexul octaedric este $(t_{2g})^3$ cu cîte un electron pe fiecare orbitală. Există un singur mod de a realiza această distribuție electronică (combinarea a trei obiecte luate cîte trei). În consecință starea fundamentală nu este degenerată. De fapt termenul fundamental în complecșii octaedrici ai Cr^{3+} este un $^4A_{2g}$ de dimensiunea 1. Deci un astfel de complex va putea fi riguros octaedric.

Pe de altă parte într-un complex octaedric al Ti^{3+} care are configurația electronică $3d^1$ starea fundamentală va fi $(t_{2g})^1$. Această stare se poate realiza în trei feluri după cum electronul ocupă una din cele trei orbitale t_{2g}. De fapt starea fundamentală este un $^2T_{2g}$ de dimensiune trei și deci de trei ori degenerată.

Pentru aceste motive un complex al titanului ca de exemplu $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ nu va putea exista ca un complex pur octaedric. Liganzii se vor deplasa de la pozițiile vîrfului octaedrului pentru a adopta o simetrie mai scăzută astfel ca starea fundamentală să corespundă unui subnivel nedegenerat. Acest fapt este echivalent cu scindarea stării fundamentale și obținerea altor subnivele, separate între ele cu cîteva sute de cm^{-1}.

În cazul Ti^{3+} se poate spune că liganzii vecini cu lobul sarcinei orbitalei t_{2g} ocupate de unicul electron vor suferi o repulsie din partea sarcinei electronului și vor avea tendința să se depărteze puțin, pe cînd liganzii vecini cu lobii orbitalelor neocupate nu vor suferi o astfel de repulsie și se vor putea apropia de ionul central. În acest fel ia naștere o distorsiune și complexul ia o simetrie tetragonală sau trigonală.

Teoria cîmpului cristalin prevede modul în care se va realiza starea fundamentală nedegenerată, adică ce simetrie va avea complexul respectiv. Dacă starea fundamentală este de trei ori degenerată într-un complex octaedric, trecerea la o simetrie tetragonală va scinda această stare într-un dublet și un singlet:

$$[T_2]_O \rightarrow [E+B_2]D_4, \qquad (5.105)$$

$$[T_1]_O \rightarrow [E+A_2]D_4. \qquad (5.106)$$

Această scădere a simetriei se poate realiza variind poziția liganzilor în *trans* ai octaedrului. În acest fel rezultă un nivel de energie minimă (B_2 sau A_2) nedegenerat ca în figura 45. Scindarea nivelelor energetice este mică, adesea aceasta nu se observă în spectru.

Eliminarea simetriei prin efect J a h n - T e l l e r se poate face nu numai din starea fundamentală ci și din cele excitate. În consecință numărul de subnivele crește, numărul de benzi posibile crește.

Se poate prevedea că sînt stabili compuși riguros octaedrici ai Cr(III), V(II), Ni(II) (configurații d^3, d^8 cu starea fundamentală A_{2g}) și apoi cei ai Mn (II), Fe (III) și Co(III) (configurație d^5 și $(t_{2g})^6$ cu starea fundamentală A_{1g}).

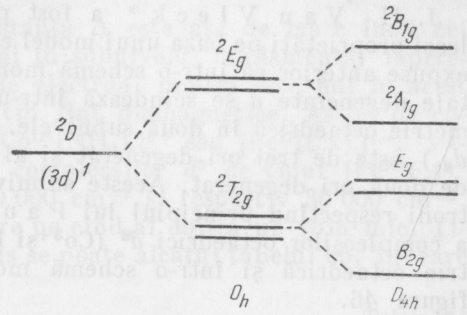


Fig. 45 Efectul J o h n - T e l l e r la complecși hexacoordinați ai Ti (III).

De asemenea se poate prevedea că complecșii octaedrici ai Ti (III), Fe (II) și Co(III) (configurație d^1 și d^6 și starea fundamentală T_{2g}), cei ai Mn (III), Cr (II), Cu(II) (configurație d^4 și d^9 și stare fundamentală E_g) și cei ai V(III), Ti(II) și Co(II) (cu configurație d^2 și d^7 și stare fundamentală T_{1g}) vor fi mai mult sau mai puțin distorsați.

Există un efect J a h n - T e l l e r static și unul dinamic*. Complecșii tetraedrici suferă și ei efect J a h n - T e l l e r. Este interesant de remarcat că $NiCl_4^{2-}$ cu starea fundamentală $^3T_1$ care trebuie să fie distorsat este regulat și $CoCl_4^{2-}$ cu starea fundamentală $^4A_2$ care trebuie să fie regulat este distorsat**. Faptul că $NiCl_4^{2-}$ nu este cristalografic distorsat se explică prin aceea că degenerarea stării $^3T_1$ este ridicată de cuplajul spin-orbită.

---

* L. E. O r g e l. *An Introduction to Transition Metal Chemistry.* Methuen London 1966.

** P. P a u l i n g. Inorg. Chem. 5, 1498 (1966).
R. S. N y h o l m. Croat. Chem. Acta. 33, 157 (1961).

5.7. PROPRIETĂŢI MAGNETICE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE ÎN TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN

Proprietăţile magnetice anormale ale combinaţiilor complexe au fost explicate de L. P a u l i n g pe baza unui model covalent. J. H. V a n V l e c k * a fost primul care a explicat aceleaşi proprietăţi pe baza unui model electrostatic. Se ştie din cele expuse anterior că într-o schemă monoelectronică cele cinci orbitale degenerate d se scindează într-un cîmp al liganzilor de simetrie octaedrică în două subnivele. Unul dintre ele $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ este de trei ori degenerat şi al doilea e_g $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ este de două ori degenerat. Aceste subnivele se completează cu electroni respectînd principiul lui P a u l i. Comportarea magnetică a complecşilor octaedrici d^6 (Co^{3+}şi Fe^{2+}) într-un cîmp de simetrie octaedrică şi într-o schemă monoelectronică se observă în figura 46.

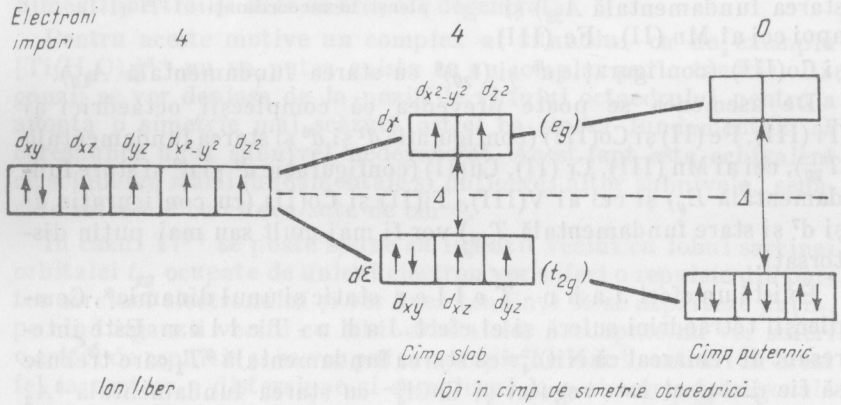


Fig. 46 Proprietăţile magnetice ale complecşilor octaedrici d^6 (Co^{3+} şi Fe^{2+} într-o schemă monoelectronică.

Într-un cîmp slab, parametrul de scindare $\Delta = 10\ Dq$ este mic**. În acest caz distanţa între t_{2g} şi e_g este atît de mică încît cei

* J. H. van V l e c k, J. Chem. Phys. 3, 803, 807 (1935); Phys. Rev. 41, 208 (1932).
J. H. van V l e c k şi A. S h e r m a n n. Rev. Mod. Phys. 7, 167 (1935).
** S c h l a p p şi P e n n y. Phys. Rev. 41, 194 (1932); 42, 666 (1932).

6 electroni ai configuraţiei d^6 se repartizează între cele două nivele. Această repartiţie furnizează patru electroni impari ca şi în ionii liberi Co^{3+} sau Fe^{2+} astfel încît combinaţii ca $[Co^{III} F_6]^{3-}$ sau $[Fe^{II} (NH_3)_6]^{2+}$ se comportă normal din punct de vedere magnetic.

Într-un cîmp puternic distanţa Δ este aşa de mare încît cei 6 electroni se plasează numai în subnivelul fundamental înperechindu-şi spinii. Numărul de electroni impari este nul în acest caz. Combinaţiile de acest tip sînt diamagnetice. Astfel de cobinaţii sînt, de exemplu, $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$. Valoarea Δ, pentru scindarea complecşilor d^5 de tipul $[Fe^{III}F_6]^{3-}$ şi $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, este de 10 000 cm^{-1} şi respectiv 30 000 cm^{-1}. Primul complex are spin mare pe cînd al doilea un spin mic. Ţinînd seama de cele de mai sus se poate alcătui tabelul 65, în care

Tabelul 65

Proprietăţile magnetice ale complecşilor cu configuraţie $(3d)^n$

Configuraţie	Spin mare	Număr de electroni impari	Spin mic	Număr de electroni impari
d^1 d^2 d^3				
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	4	$(t_{2g})^4$	2
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	5	$(t_{2g})^5$	1
d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	4	$(t_{2g})^6$	0
d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	3	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	1
d^8 d^9 d^{10}				

sînt concentrate rezultatele pentru toate configuraţiile $3d^n (n = 0, \ldots 10)$ într-o schemă monoelectronică. Valorile parametrului Δ se observă din tabelul 66, pentru o serie de combinaţii complexe* .

* C. K. J ø r g e n s e n. Teză de doctorat Copenhagen 1957.

Tabelul 66

Valorile parametrului Δ

		$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	3 en	$6CN^-$
3 d^1	Titan (III)	—	—	20 300	—	—	—
3 d^2	Vanadiu (III)	—	—	17 700	—	—	—
3 d^3	Vanadiu (II)	—	—	12 600	—	—	—
	Crom (III)	—	13 600	17 400	21 600	21 900	26 300
4 d^3	Molibden (III)	—	19 200	—	—	—	—
3 d^4	Crom (II)	—	—	13 900	—	—	—
	Mangan (III)	—	—	21 000	—	—	—
3 d^5	Mangan (II)	—	—	7 800	—	9 100	—
	Fer (III)	—	—	13 700	—	—	—
3 d^6	Fer (II)	—	—	10 400	—	—	**33 000**
	Cobalt (III)	—	—	**18 600**	**23 000**	**23 300**	**34 000**
4 d^6	Rhodiu (III)	**18 000**	**20 300**	**27 000**	**33 900**	**34 400**	—
5 d^6	Iridiu (III)	**23 100**	**24 900**	—	—	**41 200**	—
	Platin (IV)	**24 000**	**29 000**	—	—	—	—
3 d^7	Cobalt (II)	—	—	9 300	10 100	11 000	—
3 d^8	Nickel (II)	7 000	7 300	8 500	10 800	11 600	—
3 d^9	Cupru (II)	—	—	12 600	15 100	16 400	—

Valorile marcate cu caractere grase se referă la complecşi cu spin mic.

Într-o schemă polielectronică, proprietăţile magnetice ale combinaţiilor complexe se explică în modul următor. În primul rînd ca urmare a repulsiei interelectronice configuraţia $(3d)^n$, în cuplaj Russell-Saunders se scindează într-o serie de termeni ^{2S+1}L. Prin introducerea ionului liber în cîmpul liganzilor de o anumită simetrie şi prin luarea în considerare a interacţiilor de configuraţie, termenii cuplajului Russell-Saunders se scindează în alţi termeni $^{2S+1}\Gamma$ (care sînt reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie căruia corespunde complexul respectiv). Multiplicitatea termenului fundamental al ionului complex indică comportarea magnetică a acestuia. În consecinţă este necesar să se cunoască diagrama termenilor pentru configuraţia electronică studiată.

Pentru exemplificare se studiază cazul combinaţiilor complexe octaedrice cu configuraţie $(3d)^6$. Din configuraţia $(3d)^6$ derivă termeni cu multiplicitatea 5,3 şi 1. După regula lui Hund

termenul fundamental al ionului liber este ^5D. Schema termenilor configuraţiei $(3d)^6$ cu cea mai mică energie este dată în figura 47. Se observă din figură că pînă la o tărie a cîmpului indicată de tăria critică P, termenul fundamental este $^5T_{2g}$, şi după acest punct termenul fundamental este $^1A_{1g}$. Configuraţia electronică în primul caz este $(t_{2g})^4 (e_g)^2$, iar în al doilea caz este $(t_{2g})^6$.

Complecşii cu parametrul Δ mai mic decît P sînt paramagnetici, cei cu parametrul Δ mai mare decît P sînt diamagnetici.

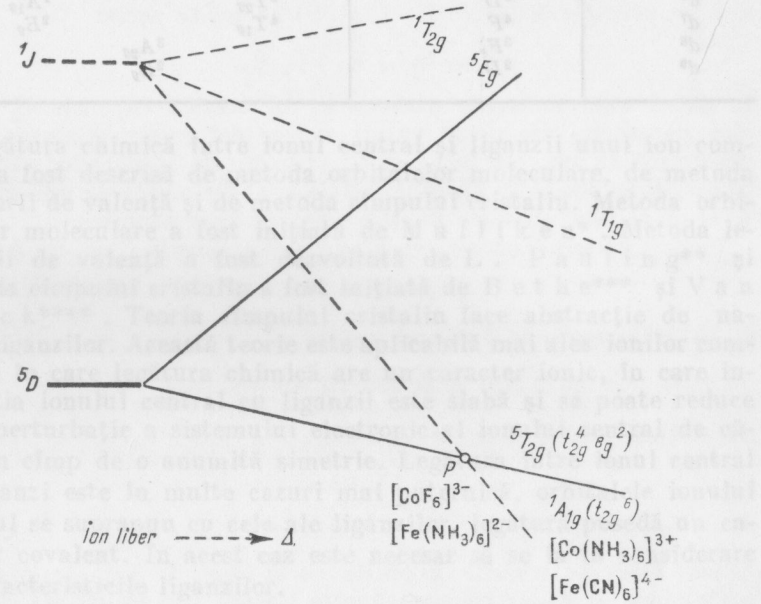


Fig. 47 Schema termenilor configuraţiei $(3d)^6$ cu energia cea mai mică.

Extinderea celor de mai sus la toţi complecşii primei serii de metale tranziţionale se poate urmări în tabelul 67. Se observă din tabel că proprietăţile magnetice ale unor ioni complecşi nu sînt afectate de tăria cîmpului, pe cînd ale altora sînt puternic influienţate.

Tabelul 67

Starea fundamentală a ionului liber şi a complecşilor cu configuraţie $(3d)^n$

Configuraţie	Ion liber	Cîmp octaedric	
		Spin mare	Spin mic
d^1	^2D	$^2T_{2g}$	
d^2	^3F	$^3T_{1g}$	
d^3	^4F	$^4A_{2g}$	
d^4	^5D	^5E_g	$^3T_{1g}$
d^5	^6S	$^6A_{1g}$	$^2T_{2g}$
d^6	^5D	$^5T_{2g}$	$^1A_{1g}$
d^7	^4F	$^4T_{1g}$	^2E_g
d^8	^3F	$^3A_{2g}$	
d^9	^2D	^2E_g	

6

TEORIA ORBITALELOR MOLECULARE

Legătura chimică între ionul central şi liganzii unui ion complex a fost descrisă de metoda orbitalelor moleculare, de metoda legăturii de valenţă şi de metoda cîmpului cristalin. Metoda orbitalelor moleculare a fost iniţiată de M u l l i k e n* . Metoda legăturii de valenţă a fost dezvoltată de L . P a u l i n g** şi metoda cîmpului cristalin a fost iniţiată de B e t h e*** şi V a n V l e c k**** . Teoria cîmpului cristalin face abstracţie de natura liganzilor. Această teorie este aplicabilă mai ales ionilor complecşi în care legătura chimică are un caracter ionic, în care interacţia ionului central cu liganzii este slabă şi se poate reduce la o perturbaţie a sistemului electronic al ionului central de către un cîmp de o anumită simetrie. Legătura între ionul central şi liganzi este în multe cazuri mai puternică, orbitalele ionului central se suprapun cu cele ale liganzilor, legătura posedă un caracter covalent. În acest caz este necesar să se ia în considerare şi caracteristicile liganzilor.

Teoria cîmpului liganzilor este o îmbinare a teoriei orbitalelor moleculare şi a teoriei cîmpului cristalin aplicată la explicarea naturii legăturii chimice în combinaţiile complexe.

---

* R. S. M u l l i k e n. Phys. Rev. *40* (1932) 55.

** L. P a u l i n g. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Ithaca N. J. 1940.

*** H. B e t h e. J. Physik. 5, 3 (1929) 135.

**** J. H. V a n V l e c k. J. Chem. Phys 3 (1935) 803.

Se știe că în mecanică cuantică, energia E a unui sistem este dată de ecuația:

$$\mathbf{H}\,\psi = E\psi, \tag{6.1}$$

unde $\mathbf{H}$ este operatorul energiei totale și ψ este funcția de undă*. Pentru aplicații concrete este necesar să se cunoască forma lui $\mathbf{H}$. și ψ. În cazul unei molecule funcția de undă devine funcția de undă moleculară ψ_{mol}.

Presupunînd că ψ_{mol} poate fi aproximată ca o combinație liniară de orbitale atomice ($L\ C\ A\ O$) se poate scrie:

$$\psi_{mol} \simeq C_1\ \psi_1 + C_2\ \psi_2, \tag{6.2}$$

în cazul unei molecule diatomice. În această expresie C_1 și C_2 sînt parametri ale căror valori se vor determina. Energia E se determină în funcție de C_1 și C_2 și energiile orbitalelor atomice. Se va observa mai jos că numărul de orbitale moleculare în metoda $L\ C\ A\ O$ este egal cu numărul de orbitale atomice.

Pentru aflarea energiei se multiplică expresia (6.1) cu ψ:

$$\psi\ \mathbf{H}\psi = E\ \psi^2 \tag{6.3}$$

și se integrează pe întregul spațiu:

$$\int \psi\ \mathbf{H}\ \psi\ d\tau = E\int\ \psi^2\ d\tau. \tag{6.4}$$

Se obține pentru energie expresia:

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}. \tag{6.5}$$

Substituind în această expresie pe ψ (care în cele ce urmează se înțelege ca ψ_{mol}) cu combinația liniară respectivă, se obține:

$$E = \frac{\int (C_1\psi_1 + c_2\psi_2)\mathbf{H}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2)d\tau}{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2 d\tau} =$$

$$= \frac{\int (C_1\psi_1\mathbf{H}C_1\psi_1 + C_1\psi_1\mathbf{H}C_2\psi_2 + C_2\psi_2\mathbf{H}C_1\psi_1 + C_2\psi_2\mathbf{H}C_2\psi_2)\ d\tau}{\int (C_1^2\psi_1^2 + 2\ C_1C_2\psi_1\psi_2 + C_2^2\psi_2^2)d\tau} \tag{6.6}$$

* C. A. Coulson. *Valence* Cap. III. Oxford Univ. Press London 1952.

În cazul unei molecule diatomice cu atomi identici se poate scrie:

$$\int \psi_1 \mathbf{H} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \mathbf{H} \psi_1 d\tau. \tag{6.7}$$

Cu următoarele notații:

$$H_{11} = \int\ \psi_1 \mathbf{H}\ \psi_1 d\tau, \tag{6.8}$$

$$H_{12} = H_{21} = \int\ \psi_1 \mathbf{H}\ \psi_2\ d\tau = \int \psi_2 \mathbf{H}\ \psi_1 d\tau, \tag{6.9}$$

$$H_{22} = \int\ \psi_2 \mathbf{H}\ \psi_2 d\tau, \tag{6.10}$$

$$S_{11} = \int \psi_1^2\ d\tau \tag{6.11}$$

$$S_{12} = \int \psi_1\ \psi_2\ d\tau, \tag{6.12}$$

$$S_{22} = \int \psi_2^2\ d\tau, \tag{6.13}$$

E se poate scrie:

$$E = \frac{C_1^2\ H_{11} + 2C_1\ C_2 H_{12} + C_2^2\ H_{22}}{C_1^2\ S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2\ S_{22}}. \tag{6.14}$$

Se poate găsi o valoare minimă a energiei folosind metoda variațională (v. C. A. Coulson, Valence, London, 1952)

Se obține:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2\ S_{22})(2C_1H_{11} + 2C_2\ H_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22})\ (2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})}{(C_1^2\ S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2\ S_{22})^2} = 0. \tag{6.15}$$

$$(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}) = \frac{C_1^2\ H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2\ H_{22}}{(C_1^2\ S_{11} + 2C_1\ C_2\ S_{12} + C_2^2\ S_{22})}\ (2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})$$

și:

$$C_1H_{11} + C_2H_{12} = E\ (C_1S_{11} + C_2S_{12})$$

sau

$$C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2\ (H_{12} - ES_{12}) = 0. \tag{6.16}$$

Procedînd în același mod pentru $\partial E/\partial C_2 = 0$ se obține:

$$C_1\ (H_{12} - ES_{12}) + C_2\ (H_{22} - ES_{22}) = 0. \tag{6.17}$$

Pentru a găsi valorile energiei E a sistemului de ecuații seculare (6.16) (6.17) este necesar să se rezolve determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E\ S_{11} & H_{12}-E\ S_{12} \\ H_{12}-E\ S_{12} & H_{22}-E\ S_{22} \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.18)$$

În cazul general în care $\psi_{mol} = C_1\ \psi_1 + C_2\ \psi_2 + \ldots + C_n\psi_n$ determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-S_{11}E & \ldots & H_{1n}-S_{1n}E \\ \cdot & & \vdots \\ \cdot & & \vdots \\ H_{1n}-S_{1n}E & \ldots & H_{nn}-S_{nn}E \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.19)$$

Un astfel de determinant are o simetrie diagonală (Hermitic) și are n rădăcini reale:

Integrala: $S_{ij} = \int \psi_i\ \psi_j\ d\tau,$ (6.20)

se numește integrală de suprapunere. Dacă $i=j$ se obține:

$$S_{ij} = \int \psi_i\ \psi_i\ d\tau = \int \psi_i^2\ d\tau = 1, \qquad (6.21)$$

în cazul unor orbitale atomice normate. Determinantul secular se simplifică în acest caz:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & \ldots & H_{1n}-S_{1n}E \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{1n}-S_{1n}E & \ldots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.22)$$

În cazul în care $i \neq j$, și dacă:

$$S_{ij} = \int \psi_i\ \psi_j\ d\tau = 0, \qquad (6.23)$$

atunci ψ_i și ψ_j se numesc ortogonale. Într-un sens S_{ij} este o măsură a lipsei de ortogonalitate, de aceea se mai numește integrală de neortogonalitate.

Se observă că cu cît orbitalele atomice ψ_1 și ψ_2 se suprapun mai mult, cu atît S_{ij} este mai mare. Pentru acest motiv S_{ij} se mai numește integrală de suprapunere*. În aproximația de zero a metodei $L\ C\ A\ O$ integralele S_{ij} se neglijează. În acest caz determinantul secular se simplifică:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & \ldots & H_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{1n} & \ldots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.24)$$

Integralele de tipul,

$$H_{ii} = \int \psi_i\ \mathbf{H}\ \psi_i\ d\tau = \alpha_{ii}, \qquad (6.25)$$

se numesc integrale coulombiene, iar integralele:

$$H_{ij} = \int \psi_i\ \mathbf{H}\ \psi_j\ d\tau = \beta_{ij}, \qquad (6.26)$$

se numesc integrale de rezonanță.

Rezolvînd determinantul secular (6.18) se obține:

$$(H_{11}-E)\ (H_{22}-E) - (H_{12}-ES)^2 = 0. \qquad (6.27)$$

Se presupune în primul rînd că este vorba de o moleculă diatomică pentru care $H_{11}=H_{22}$. În acest caz ecuația (6.27) devine

$$H_{11}-E = \pm(H_{12}-ES), \qquad (6.28)$$

sau

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \qquad (6.29)$$

Integrala S este mai mică decît unitatea în general. Dacă nucleii sînt la distanță infinită, $S=0$ și dacă se suprapun, $S=1$. În consecință una dintre valorile energiei este mai mică decît $H_{11}=H_{22}$ pe cînd cealaltă este mai mare. Soluția cu valoare mai mică se numește energie de legătură E pe cînd cea cu valoare mai mare se numește energie de antilegătură E^*. Aceste rezultate se observă sugestiv din figura 48.

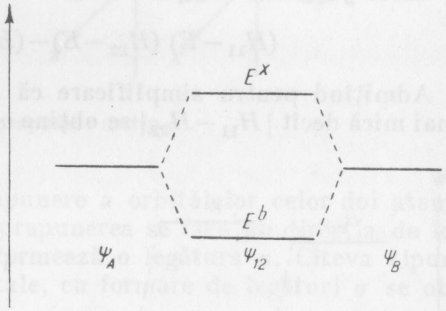


Fig. 48 Orbitale de legătură și antilegătură.

Determinarea coeficienților C_1 și C_2. Pentru a determina coeficienții C_1 și C_2 din orbitala moleculară ψ_{mol}, în ipoteza că cei doi

* R. S. Mulliken. *Record of Chemical Progress Summer* 1952. p. 67.

nuclei sînt identici, se substituie valorile energiei în cele două ecuaţii (6.16) şi (6.17)

$$C_1 = -C_2 \frac{(H_{12}-ES)}{(H_{11}-E)} \text{ şi } C_1 = -C_2 \frac{(H_{11}-E)}{(H_{12}-ES)}. \quad (6.30)$$

Deoarece:

$$(H_{12}-ES)^2 = (H_{11}-E)^2 \text{ sau } (H_{12}-ES) = \pm (H_{11}-E), \quad (6.31)$$

se obţine prin substituţie:

$$C_2 = -C_1, \text{ şi } C_2 = C_1. \quad (6.32)$$

Ţinînd seama de aceste rezultate se obţin funcţiile de undă în formă normată:

$$\psi^b_{mol} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (6.33)$$

şi

$$\psi^*_{mol} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\psi_1 - \psi_2). \quad (6.34)$$

Cazul general. Ecuaţia seculară a cazului general se scrie:

$$(H_{11}-E)(H_{22}-E) - (H_{12}-ES)^2 = 0. \quad (6.35)$$

Admiţînd pentru simplificare că $S=0$ şi că H_{12} este numeric mai mică decît $|H_{11}-H_{22}|$ se obţine o altă expresie a ecuaţiei (6.35):

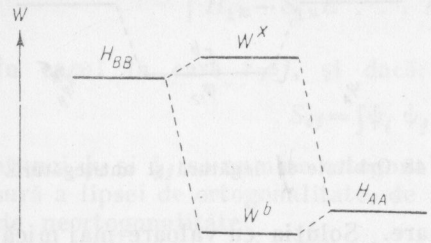


Fig. 49 Nivele energetice de legătură şi antilegătură pentru cazul $H_{22} \gg H_{11}$.

$$(H_{11}-E)(H_{22}-E) - H^2_{12} = 0. \quad (6.36)$$

Rădăcinile acestei ecuaţii sînt:

$$E^b_1 \simeq H'_{11} - \frac{H^2_{12}}{H_{22}-H_{11}} \quad (6.37)$$

şi

$$E^*_2 \simeq H_{22} + \frac{H^2_2}{H_{22}-H_{11}} \quad (6.38)$$

Se observă în figura 49 diagrama nivelelor energetice de legătură şi de antilegătură în cazul a doi atomi diferiţi:

Consideraţii asupra integralei de suprapunere. Dacă integrala de suprapunere S şi H_{12} sînt zero nu se formează o legătură covalentă între cei doi atomi. Cu cît integrala S devine mai mare cu atît distanţa dintre nuclei devine mai mică.

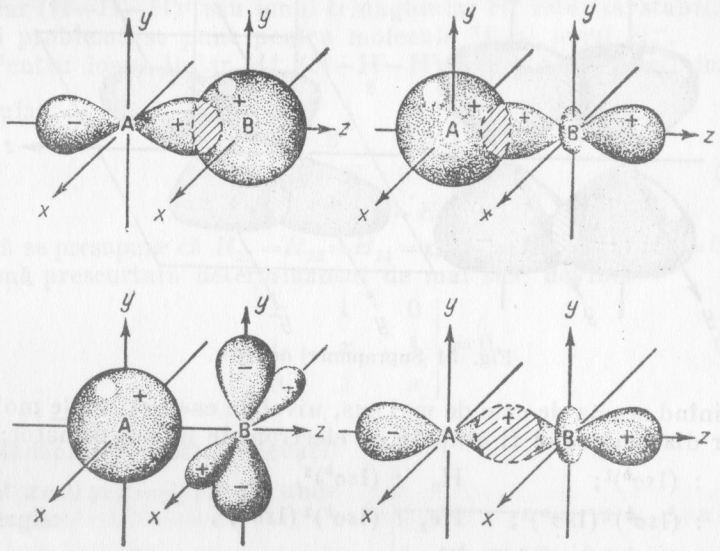


Fig. 50 Suprapuneri de tip σ.

Există trei moduri de suprapunere a orbitalelor celor doi atomi care interacţionează. Cînd suprapunerea se face pe direcţia de legătură a celor doi atomi se formează o legătură σ. Cîteva tipuri de suprapuneri ale unor orbitale, cu formare de legături σ se observă în figura 50.

Se observă din această figură că pentru ca integrala $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$ să fie diferită de zero este necesar ca orbitalele atomice ψ_A şi ψ_B să aibă aceiaşi simetrie în jurul linei de legătură a celor doi atomi A şi B.

În cazul în care orbitalele atomice se suprapun într-un plan în afara liniei de legătură a atomilor A şi B, ca în figura 51 se formează o legătură π.

Există posibilitatea ca două orbitale atomice să se suprapună în afara liniei de legătură în două planuri (figura 52). Se formează în acest mod o legătură δ între cei doi atomi.

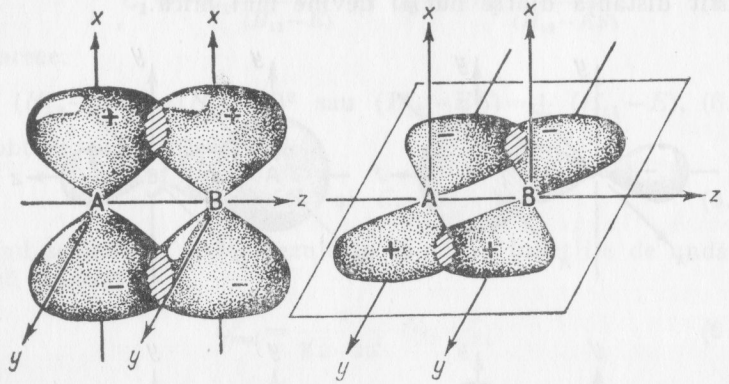


Fig. 51 Suprapuneri de tip π.

Ţinînd seama de cele de mai sus, nivelele energetice ale moleculelor diatomice pot fi ocupate cu electroni în modul următor:

H_2^+ : $(1s\sigma^b)^1$; H_2 : $(1s\sigma^b)^2$,

He_2^+ : $(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^1$; He_2 : $(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^2$,

Li_2 : $(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^2\,(2s\sigma^b)^2$,

N_2 : $(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^2\,(2s\sigma^b)^2\,(2s\sigma^*)^2\,(2p\pi^b)^4\,(2p\sigma^b)^2$,

O_2 : $(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^2\,(2s\sigma^b)^2\,(2s\sigma^*)^2\,(2p\sigma^b)^2\,(2p\pi^b)^4\,(2p\pi^*)^2$.

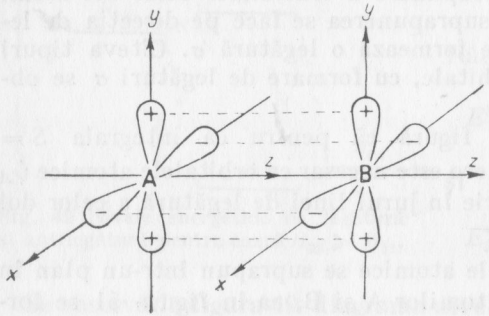


Fig. 52 Suprapuneri de tip δ.

Se observă în cazul moleculei de He_2 că doi electroni sînt plasaţi într-o orbitală σ de legătură $1s\sigma^b$ şi doi electroni sînt plasaţi într-o orbitală σ de antilegătură $1s\sigma^*$. Aceasta arată că nu se cîştigă energie ci că dimpotrivă este necesară o cantitate de energie pentru a se forma molecula He_2.

Într-o orbitală $2p\pi$ se pot plasa patru electroni. Primii doi au spini paraleli. Pentru acest motiv molecula de oxigen are un moment magnetic permanent, deci este paramegnetică.

Aplicaţii privind utilizarea metodei simple L C A O. Se calculează prin metoda *L C A O. M O* care dintre cei doi ioni, ionul liniar $(H-H-H)^+$ sau ionul triunghiular H_3^+ este mai stabil. Aceiaşi problemă se pune pentru molecula H_3 şi ionul H_3^-.

Pentru ionul liniar H_3^+ $(\underset{1}{H}-\underset{2}{H}-\underset{3}{H})^+$ se obţine determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0, \qquad (6.39)$$

dacă se presupune că $H_{11}=H_{22}=H_{33}=\alpha$, $H_{12}=H_{23}=\beta$ şi $H_{13}=0$. Sub formă prescurtată determinantul de mai sus, devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \qquad (6.40)$$

sau $x^3-2x=0$

Rădăcinile acestei ecuaţii sînt $x=0$ şi $x=\pm\sqrt{2}$ de unde energia:

$$E_1=\alpha+\sqrt{2}\beta,\ E_2=\alpha \text{ şi}$$
$$E_3=\alpha-\sqrt{2}\beta. \qquad (6.41)$$

Cei doi electroni ocupă nivelul de energie mai scăzută adică nivelul cel mai stabil ca în figura 53:

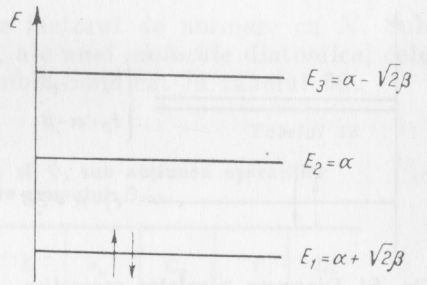


Fig. 53 Diagrama nivelelor energetice ale ionului H_3^+ liniar.

Energia celor doi electroni ai ionului H_3^+ liniar este*:

$$E=2\alpha+2{,}83\beta. \qquad (6.42)$$

Molecula H_3 liniară are aceiaşi diagramă a nivelelor energetice care sînt ocupate de trei electroni. În consecinţă energia sa este:

$$E=3\alpha+2{,}83\beta. \qquad (6.43)$$

* John D. Roberts. *Notes on Molecular Orbital Calculations.* W. A. Benjamin INC., New-York, 1962.

Pentru ionul H_3^- liniar situația este analogă cazurilor anterioare cu singura deosebire că patru electroni ocupă nivelele energetice date în figura 53. Se obține energia:

$$E = 4\alpha + 2{,}83\beta. \tag{6.44}$$

Pentru cazul ionului H_3^+ triunghiular se obține următorul determinant secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0, \tag{6.45}$$

unde $H_{11}=H_{22}=H_{33}=\alpha$ și $H_{12}=H_{13}=H_{23}=\beta$. Pe baza acestor notații, ecuația seculară se poate scrie sub formă prescurtată:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \tag{6.46}$$

de unde: $x^3-3x+2=0$.

Soluțiile acestei ecuații sînt: $x=1$, $x=1$ și $x=-2$ cu care:

$$E_1=\alpha+2\beta,\ E_2=\alpha-\beta \text{ și}$$
$$E_3=\alpha-\beta. \tag{6.47}$$

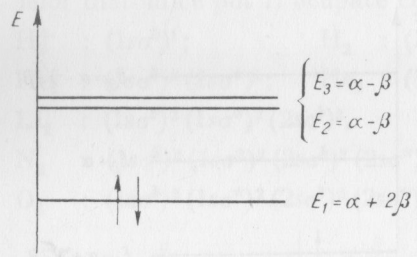


Fig. 54 Diagrama nivelelor energetice ale ionului H_3^+ triunghiular.

Pe baza acestor date se poate realiza figura 54 care conține diagrama nivelelor energetice.

Se observă că al doilea nivel energetic este dublu degenerat.

Energia electronică a celor doi electroni ai ionului H_3^+ triunghiular este:

$$E=2\alpha+4\beta. \tag{6.48}$$

Energia electronică a celor trei electroni ai moleculei H_3 triunghiulare, este:

$$E=3\alpha+3\beta. \tag{6.49}$$

Energia electronică a celor patru electroni ai ionului H_3^- triunghiular, este:

$$E=4\alpha+2\beta. \tag{6.50}$$

Din cele de mai sus se observă că metoda *L C A O* prevede o stabilitate mai mare pentru ionul H_3^+ triunghiular decît pentru cel liniar. Pentru ionul H_3^- liniar se prevede o stabilitate mai mare decît pentru cel triunghiular. Pentru molecula H_3 liniară sau triunghiulară metoda *L C A O* prevede cam aceiași energie.

6.2. STĂRI ELECTRONICE ALE MOLECULELOR

Orbitalele moleculare pot fi caracterizate ținînd seamă de proprietățile lor de simetrie. Se admite că este vorba de doi atomi A și B care se leagă prin orbitale *s*, spre a forma o moleculă. Cele două funcții de undă moleculare sînt:

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{(2+2S)}}(s_A+s_B), \tag{6.51}$$

și

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{(2-2S)}}(s_A-s_B). \tag{6.52}$$

Se notează în cele de mai jos factorul de normare cu *N*. Sub acțiunea operațiilor de simetrie, ale unei molecule diatomice, cele două funcții se transformă în modul indicat în tabelul 68.

Tabelul 68

Transformările orbitalelor ψ_1 și ψ_2 sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$

Funcții \ Operații	E	σ_v	C_φ	i	C_2
ψ_1	1	1	1	1	1
ψ_2	1	1	1	−1	−1

Tabelul concentrează rezultatele unor relații de tipul:

$$\mathbf{E}\,\psi_1 = 1\,\psi_1,$$

sau

$$\sigma_v\ \psi_1 = N(s_A+s_B) = 1\,\psi_1.$$

Faptul că valoarea proprie a operatorului C_φ este 1, înseamnă că orbitala respectivă este simetrică la rotație. O astfel de orbitală se notează cu σ. O valoare proprie a operatorului σ_v egală cu $+1$ se notează cu $+$ (în dreapta sus a orbitalei respective) și una cu -1 se notează cu $-$ (în dreapta sus a orbitalei). O valoare proprie $+1$ a operatorului i se notează cu g (gerade) în dreapta jos a orbitalei și una cu -1 se notează cu u (ungerade). În consecință pentru a ține seamă de proprietățile de simetrie, orbitalele ψ_1 și ψ_2 de mai sus, devin:

$$\psi_1 = \sigma_g^+ \text{ și } \psi_2 = \sigma_u^+.$$

Pentru două orbitale, una liantă:

$$\psi_3 = N(p_z^A + p_z^B) \tag{6.53}$$

și a doua antiliantă:

$$\psi_4 = N(p_z^A - p_z^B) \tag{6.54}$$

(cazul a doi atomi A și B care se leagă prin orbitale p) se obține tabelul 69 care arată transformările suferite de aceste orbitale sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului $D_{\infty h}$.

Tabelul 69

Transformările orbitalelor ψ_3 și ψ_4 sub acțiunea operațiilor de simerie ale grupului $D_{\infty h}$

Orbitale \ Operații	E	C_φ	σ_v	i	C_2
ψ_3	1	1	−1	1	−1
ψ_4	1	1	−1	−1	1

Se observă pe baza acestui tabel că se poate scrie:

$$\psi_3 = \sigma_g^+ \text{ și } \psi_4 = \sigma_u^+.$$

Se consideră în continuare cazul a doi atomi A și B care se leagă între ei prin orbitalele p_x și p_y cu formarea unor legături π:

$$\psi_5 = N(p_x^A + p_x^B), \tag{6.55}$$

$$\psi_6 = N(p_y^A + p_y^B). \tag{6.56}$$

Acționarea identității asupra celor două funcții se poate scrie:

$$E\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}.$$

Caracterul acestei transformări (urma matricii de transformare) este 2.

Se observă din figura 55 că prin rotirea funcției ψ_5 cu 90°, aceasta se transformă în ψ_6. În scris acest fapt se poate prezenta astfel:

$$C_\varphi\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix} = 90°\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}$$

sau pentru o rotație a axelor de un unghiu φ:

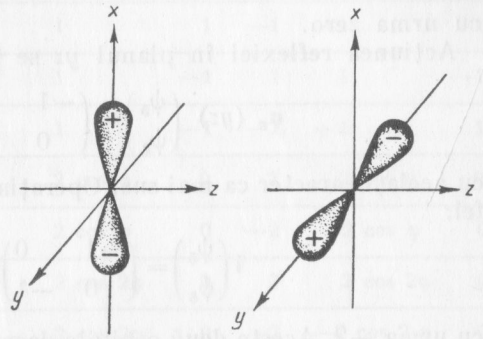


Fig. 55 Transformarea orbitalelor p_x și p_y prin rotație.

$$C_\varphi\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi\\ \sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}. \tag{6.57}$$

Orbitalele p_x și p_y se comportă ca axele x și y. În consecință:

$$C_\varphi p_x^A = \cos\varphi\, p_x^A - \sin\varphi\, p_y^A, \tag{6.58}$$

$$C_\varphi p_y^A = \sin\varphi\, p_x^A + \cos\varphi\, p_y^A. \tag{6.59}$$

Relații analoge se obțin pentru p_x^B și p_y^B. În consecință se obține:

$$C_\varphi \psi_5 = C_\varphi N[p_x^A + p_x^B] = N(\cos\varphi\, p_x^A - \sin\varphi\, p_y^A + \cos\varphi\, p_x^B - \sin\varphi\, p_y^B) = \cos\varphi\,\psi_5 - \sin\varphi\,\psi_6. \tag{6.60}$$

Analog se obține:

$$C_\varphi \psi_6 = \cos\varphi\ \psi_6 + \sin\varphi\,\psi_5. \tag{6.61}$$

Aceste rezultate se pot scrie ca o ecuație matricială:

$$C_\varphi\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi\\ \sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}. \tag{6.62}$$

Caracterul acestei transformări este suma elementelor diagonale ale matricii de transformare, adică $2\cos\varphi$.

Acțiunea operației de reflexie în planul xz se scrie:

$$\sigma_v\ (xz)\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}$$

cu urma zero.

Acțiunea reflexiei în planul yz se poate scrie:

$$\sigma_v\ (yz)\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix},$$

cu același caracter ca mai sus. Operația de inversie acționează astfel:

$$\mathrm{i}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix}.$$

cu urma -2. Aceste două orbitale degenerate ψ_5 și ψ_6 se caracterizează prin simbolul π_u. Litera π indică orbitale dublu degenerate și indicele u indică faptul că cele două orbitale își schimbă semnul sub acțiunea inversiei.

În consecință funcțiile care se utilizează pentru caracterizarea unei legături între doi atomi pot fi clasificate după operațiile de simetrie care transformă molecula în ea însăși. Moleculele diatomice aparțin grupului $D_{\infty h}$. Funcțiile (reprezentările), notațiile lor simbolice precum și sistemul de caractere (urma matricii de transformare) sînt sintetizate în tabelul 70.

Așa cum se pot caracteriza orbitalele moleculare monoelectronice ținînd seama de comportarea lor sub acțiunea principalelor operații de simetrie, este posibil să se caracterizeze funcția totală de undă ținînd seama de aceleași operații de simetrie.

De obicei orbitalele moleculare simple se notează cu litere mici, pe cînd funcțiile de undă totale cu litere mari. Pentru sisteme polielectronice, numai funcția de undă totală are semnificație fizică. Funcțiile de undă totale se scriu în formă determinantală.

Funcții de undă determinantale. Să considerăm un sistem de doi electroni, dintre care un electron (1) se găsește în orbitala a_1 și electronul (2) se găsește în orbitala a_2. Fiecare dintre orbitalele a_i este definită prin coordonatele spațiale și de spin. După principiul lui P a u l i fiecare poate fi ocupată numai de un electron. Aceste

Tabelul 70

Reprezentările ireductibile și caracterele grupului $D_{\infty h}$

Funcție	Simbol	E	C_φ	σ_v	i	iC_φ	$i\sigma_v=C_2$
ψ_1	σ_g^+	1	1	1	1	1	1
ψ_2	σ_u^+	1	1	1	—1	—1	—1
	σ_g^-	1	1	—1	1	1	—1
	σ_u^-	1	1	—1	—1	—1	1
	π_g	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0
ψ_5, ψ_6	π_u	2	$2\cos\varphi$	0	—2	$-2\cos\varphi$	0
	Δ_g	2	$2\cos 2\varphi$	0	2	$2\cos 2\varphi$	0
	Δ_u	2	$2\cos 2\varphi$	0	—2	$-2\cos 2\varphi$	0

orbitale se numesc orbitale monoelectronice sau orbitale de spin. Se poate scrie funcția de undă a sistemului:

$$\psi=a_1(1)\ a_2(2). \tag{6.63}$$

Dată fiind indiscernabilitatea electronilor se mai poate scrie:

$$\psi'=a_1(2)\ a_2(1). \tag{6.64}$$

Cele două funcții (6.63) și (6.64) sînt ambele funcții bune, astfel încît se face o combinație liniară a acestora pentru a obține o funcție de undă completă. Există două căi de a le combina:

$$\psi_{sim}=\psi+\psi'=a_1(1)\ a_2(2)+a_1(2)\ a_2(1) \tag{6.65}$$

$$\psi_{asim}=\psi-\psi'=a_1(1)\ a_2(2)-a_1(2)\ a_2(1) \tag{6.66}$$

Dacă se schimbă electronii (1) și (2) între ei, funcția simetrică nu se schimbă. Aceasta arată că cei doi electroni se găsesc în orbitale identice, deci contravin principiului de excluziune al lui P a u l i . Un schimb identic al electronilor între ei în funcția asimetrică schimbă semnul funcției de undă, deci ψ_{asim} nu contravine principiului de excluziune al lui P a u l i .

În consecință, toate funcțiile de undă trebuie să fie asimetrice în raport cu schimbul celor doi electroni.

Funcţiile de undă asimetrice se scriu sub forma unui determinant:

$$\psi_{asim}=\begin{vmatrix} a_1(1) & a_1(2) \\ a_2(1) & a_2(2) \end{vmatrix}. \qquad (6.67)$$

Prin schimbarea unei linii sau coloane a determinantului cu altă linie sau coloană, se schimbă semnul determinantului. Acest procedeu este echivalent cu schimbarea electronilor. Deci determinanţii prin natura lor sînt antisimetrici. De asemenea dacă electronii au aceleaşi numere cuantice (adică dacă sînt în aceiaşi orbitală monoelectronică) determinantul şi funcţia de undă sînt egale cu zero. Un determinant cu două linii sau coloane identice este egal cu zero.

Funcţia de mai sus se poate scrie în formă contractată:

$$\psi_{asim}=|a_1(1)\ a_2(2)|=|\overset{\alpha}{a_1}\ \overset{\beta}{a_2}|. \qquad (6.68)$$

Pentru un sistem cu n electroni, funcţia de undă devine:

$$\psi_{asim}=|a_1(1)\ a_2(2)\ a_3(3)\dots\ a_n(n)|=\begin{vmatrix} a_1(1) & a_1(2) & a_1(3)\dots & a_1(n) \\ \vdots & & & \vdots \\ a_n(1) & a_n(2) & a_n(3)\dots & a_n(n) \end{vmatrix} \qquad (6.69)$$

Dacă fiecare funcţie a_i este normată, intervine constanta de normare $1/\sqrt{n!}$ care înmulţeşte determinantul. O expresie ca $|a_1(1)\ a_2(2)\ a_3(3)\dots\ a_n(n)|$ reprezintă un determinant de dimensiune $n\times n$ în care avem posibilitatea de a permuta cei n electroni în cele n orbitale. O astfel de expresie se numeşte funcţie de undă determinantală. Astfel, de exemplu, pentru un determinant de dimensiune 3×3 se obţine:

$$\begin{vmatrix} a_1(1)a_1(2)a_1(3) \\ a_2(1)a_2(2)a_2(3) \\ a_3(1)a_3(2)a_3(3) \end{vmatrix}=a_1(1)\begin{vmatrix} a_2(2)a_2(3) \\ a_3(2)a_3(3) \end{vmatrix}-a_1(2)\begin{vmatrix} a_2(1)a_2(3) \\ a_3(1)a_3(3) \end{vmatrix}+a_1(3)\begin{vmatrix} a_2(1)a_2(2) \\ a_3(1)a_3(2) \end{vmatrix}$$

$$=a_1(1)a_2(2)a_3(3)-a_1(1)a_2(3)a_3(2)-a_1(2)a_2(1)a_3(3)+a_1(2)a_2(3)a_3(1)+$$

$$+a_1(3)a_2(1)a_3(2)-a_1(3)a_2(2)a_3(1)=\Sigma_P(-1)^P\mathbf{P}|a_1(1)a_2(2)a_3(3)|. \qquad (6.70)$$

În consecinţă o funcţie de undă se scrie în general în formă determinantală, astfel:

$$\varphi_{asim}=\frac{1}{\sqrt{n!}}\Sigma_P(-1)^P\,\mathbf{P}|a_1(1)a_2(2)\dots\ a_n(n)|. \qquad (6.71)$$

Se presupune că orbitalele a_i sînt ortogonale între ele:

$$\int a_i^*\ a_j\ d\tau=\begin{cases}0 & \text{dacă } i\neq j \\ 1 & \text{dacă } i=j\end{cases}. \qquad (6.72)$$

Astfel de exemplu, microstarea $(1^+,2^+)$ este reprezentată de funcţia de undă normată:

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}[1^+(1),2^+(2)-1^+(2),\ 2^+(1)].$$

Stări energetice ale moleculei H_2. Se înţelege uşor că starea fundamentală a moleculei H_2 este $(1\sigma_g^+)^2$. Funcţia de undă care descrie această stare se poate prezenta în formă determinantală astfel:

$$\psi=|\overset{\alpha}{(1\sigma_g^+)}\ \overset{\beta}{(1\sigma_g^+)}|. \qquad (6.73)$$

Pentru a analiza caracteristicile de simetrie ale stării fundamentale ale moleculei de hidrogen să supunem funcţia de undă determinantală operaţiilor de simetrie suportate de o moleculă diatomică:

$$\begin{aligned} &\mathbf{E}\psi=1\psi, && \mathbf{i}\psi=1\psi; \\ &\mathbf{C}_\varphi\psi=1\psi, && \mathbf{i}\mathbf{C}_\varphi\psi=1\psi; \\ &\sigma_v\psi=1\psi, && \mathbf{i}\sigma_v\ \psi=\mathbf{C}_2\psi=1\psi. \end{aligned}$$

În consecinţă starea fundamentală a moleculei de hidrogen este un singlet sigma g plus care se notează ${}^1\Sigma_g^+$. Starea este un singlet deoarece $S=0$ şi multiplicitatea $2S+1=1$ este scrisă în stînga sus.

Cea mai joasă stare excitată a moleculei de hidrogen se obţine excitînd un eleetron din orbitala $1\sigma_g^+$ în orbitala σ_u^+, Configuraţia electronică $(1\sigma_g^+)(1\sigma_u^+)$ dă mai multe stări electronice ale moleculei. Deoarece cei doi electroni plasaţi în cele două orbitale pot avea acelaşi spin sau spini diferiţi se obţin stări de singlet ($S=0$) şi stări de triplet ($S=1$).

O funcţie de undă pentru starea de triplet se scrie:

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}[\overset{\alpha}{(1\sigma_g^+)}(1)\ \overset{\alpha}{(1\sigma_u^+)}(2)-\overset{\alpha}{(1\sigma_g^+)}(2)\ \overset{\alpha}{(1\sigma_u^+)}(1)], \qquad (6.74)$$

sau

$$\psi_1=|\overset{\alpha}{(1\sigma_g^+)}\ \overset{\beta}{(1\sigma_u^+)}|. \qquad (6.75)$$

Această funcție se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale moleculei, astfel:

$$E\psi_1 = 1\psi_1;\ C_\varphi\psi_1 = 1\psi_1;\ \sigma_v\psi_1 = 1\psi_1 \text{ și } i\psi_1 = -1\psi_1.$$

În consecință funcția de undă totală ψ_1 se comportă ca un triplet sigma *u* plus, notat $^3\Sigma_u^+$.

Pentru starea de singlet se obține următoarea funcție de undă totală antisimetrică față de coordonatele de spin și spațiale:

$$\psi_2 = \frac{1}{2}[(1\sigma_g^{+\alpha})(1)\ (1\sigma_u^{+\beta})(2) - (1\sigma_g^{+\alpha})(2)\ (1\sigma_u^{+\beta})\ (1) - (1\sigma_g^{+\beta})(1)$$

$$(1\sigma_u^{+\alpha})\ (2) + (1\sigma_g^{+\beta})\ (2)\ (1\sigma_u^{+\alpha})\ (1)], \qquad (6.76)$$

sau în formă determinantală:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|(1\sigma_g^{+\alpha})\ (1\sigma_u^{+\beta})\right| - \left|(1\sigma_g^{+\beta})\ (1\sigma_u^{+\alpha})\right|\right]. \qquad (6.77)$$

Sub acțiunea operațiilor de simetrie, această funcție se comportă astfel:

$$E\psi_2 = 1\psi_2;\ C_\varphi\psi_2 = 1\psi_2;\ \sigma_v\psi_2 = 1\psi_2 \text{ și } i\psi_2 = -1\psi_2.$$

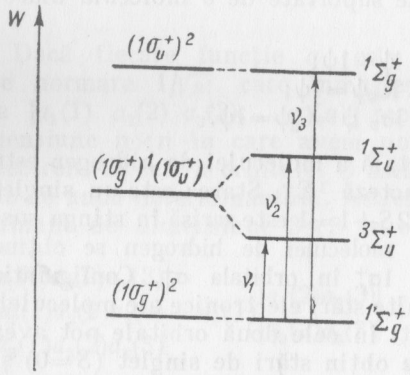


Fig. 56 Stările electronice cele mai joase ale moleculei de H_2.

În consecință această stare excitată este un singlet sigma *u* plus, notat $^1\Sigma_u^+$.

Prin excitarea ambilor electroni din orbitala $1\sigma_g^+$ în orbitala $1\sigma_u^+$ se obține o a doua stare excitată. Funcția de undă totală a acestei stări este:

$$\psi_3 = \left|(1\sigma_u^{+\alpha})\ (1\sigma_u^{+\beta})\right|. \qquad (6.78)$$

Sub acțiunea operațiilor de simetrie aceasta se transformă astfel:

$$E\psi_3 = 1\psi_3;\ C_\varphi\psi_3 = 1\psi_3;\ \sigma_v\psi_3 = 1\psi_3 \text{ și } i\psi_3 = 1\psi_3.$$

În consecință această stare excitată este un singlet sigma *g* plus, notat $^1\Sigma_g^+$.

Pe baza celor de mai sus se poate prezenta diagrama nivelelor energetice cu energia cea mai scăzută a moleculei de hidrogen (fig. 56).

Diferența dintre termenii energetici reprezintă energia absorbită la excitare sau emisă la revenirea electronilor excitați pe nivelul fundamental.

Molecula de dioxid de carbon. Pentru a ilustra cele de mai sus, cu un caz mai complex, se analizează funcțiile de undă și stările electronice ale unei molecule triatomice.

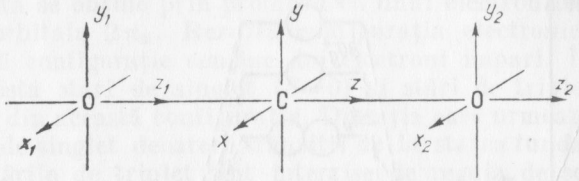


Fig. 57 Sistemul de coordonate pentru molecula CO_2 în stare fundamentală.

Se știe, din măsurători de difracție de electroni și din spectre de absorbție în infraroșu, că molecula CO_2 este liniară (fig. 57)

Tabelul 71

Orbitale atomice clasificate după proprietățile de simetrie

Atom	Orbitala atomică	Combinație liniară	Simbol
C	$2s$	—	σ_g^+
C	$2p_z$	—	σ_u^+
C	$2p_x$	—	π_u
C	$2p_y$	—	
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2s_1+2s_2)$	σ_g^+
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2s_1-2s_2)$	σ_u^+
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{z_1}+2p_{z_2})$	σ_u^+
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{z_1}-2p_{z_2})$	σ_g^+
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{x_1}+2p_{x_2})$	π_u
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{y_1}+2p_{y_2})$	
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{x_1}-2p_{x_2})$	π_g
O	—	$1/\sqrt{2}\,(2p_{y_1}-2p_{y_2})$	

cu centru de simetrie, aparţine deci grupului $D_{\infty h}$. Această moleculă posedă 16 electroni. Fiecare atom de oxigen posedă cîte şase electroni $(2s)^2\ (2p)^4$. Atomul de crbon posedă patru electroni $(2s)^2\ (2p)^2$. Se utilizează orbitale atomice şi combinaţiile liniare respective conţinute în tabelul 71 din care se observă şi proprie-

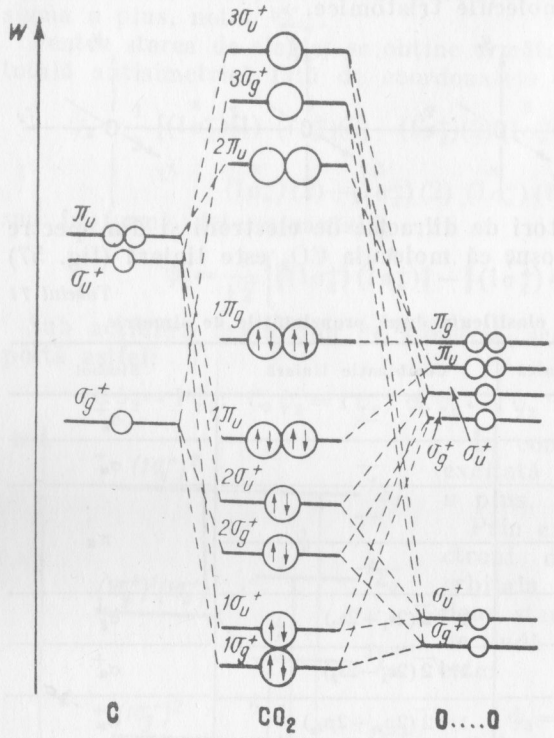


Fig. 58 Diagrama nivelelor energetice ale moleculei de CO_2.

tăţile lor de simetrie. Apoi se combină liniar orbitalele atomului de carbon cu combinaţiile liniare ale atomilor de oxigen. Se aminteşte faptul că se combină numai orbitalele care au aceleaşi proprietăţi de simetrie. Astfel, de exemplu, se poate scrie:

$$\psi(\pi_u) = \alpha\,\psi(\pi_u^C) + \beta\,\psi(\pi_u^{O\cdots O}). \qquad (6.79)$$

Coeficienţii α şi β au acelaşi semn în orbitala de legătură şi semn contrar în cea de antilegătură. Diagrama nivelelor energetice se observă din figura 58. Electronii de valenţă ocupă orbi-

talele de cea mai joasă energie în stare fundamentală. Rezultă configuraţia: $(1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (1\pi_u)^4\ (1\pi_g)^4$. Fiind vorba de o configuraţie completă care este total simetrică sub acţiunea operaţiilor de simetrie, starea fundamentală a moleculei CO_2 este caracterizată de simbolul $^1\sum_g^+$. Stările excitate ale moleculei CO_2 se obţin prin promovarea unor electroni pe nivele superioare libere. Prima stare excitată se obţine prin promovarea unui electron din orbitala 1 π_g în orbitala $2\pi_u$. Rezultă configuraţia electronică $(\pi_g)^3\ (\pi_u)^1$. Această configuraţie conţine doi electroni impari. În consecinţă vor exista stări de singlet ($S=0$) şi stări de triplet ($S=1$) care derivă din această configuraţie. Discuţia care urmează se referă la stările de singlet deoarece tranziţii de la starea fundamentală $^1\sum_g^+$ la stările de triplet sînt interzise de regula de selecţie $\Delta S=0$. Combinaţiile liniare ale orbitalelor atomice care e transformă ca π_u şi π_g sînt date în tabelul 72.

Tabelul 72

Combinaţii liniare de funcţii care se transformă ca π_u şi π_g

Combinaţii liniare	Transformare ca:	Notaţie
$1/\sqrt{2}(p_{x_1}+p_{x_2})\sim(x_1+x_2)$	π_u	π_u^a
$1/\sqrt{2}(p_{y_1}+p_{y_2})\sim(y_1+y_2)$	π_u	π_u^b
$1/\sqrt{2}(p_{x_1}-p_{x_2})\sim(x_1-x_2)$	π_g	π_g^a
$1/\sqrt{2}(p_{y_1}-p_{y_2})\sim(y_1-y_2)$	π_g	π_g^b

Funcţiile de undă ale stării excitate se pot obţine printr-un produs de tip $(\pi_g)^3\ (\pi_u)^1$. Se ştie că distribuţia unui gol este aceiaşi ca şi distribuţia unui electron în orbitalele π_g. În consecinţă distribuţia celor patru electroni în configuraţia $(\pi_g)^3\ (\pi_u)^1$ este egală cu distribuţia în configuraţia: $(\pi_g)^1\ (\pi_u)^1$. Funcţiile de undă pentru distribuţia $(\pi_g)^1\ (\pi_u)^1$ sînt date în tabelul 73. Aceste patru funcţii pot fi utilizate pentru a descrie cea mai joasă stare excitată a moleculei, indiferent dacă este vorba de stări de singlet sau de triplet, deoarece orbitalele individuale sînt diferite.

Pentru a conchide asupra tipurilor de stări ale moleculei, este necesar să se cerceteze modul în care se transformă aceste funcţii sub acţiunea operaţiilor de simetrie suportate de molecula liniară

de dioxid de carbon. Aceste operaţii sînt: E, C_φ, σ_v, iC_φ, şi $i\sigma_v$. Pentru identitate este evident că se obţine caracterul patru. Pentru operaţia de reflexie în planul yz se obţine:

$$\sigma_v \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Tabelul 73

Funcţii de undă pentru distribuţia $(\pi_g)^1$ $(\pi_u)^1$

Distribuţie	Funcţie de undă	Notaţie
$(\pi_g^a)(\pi_u^a)$	$(x_1-x_2)\ (x_1+x_2)=x_1^2-x_2^2$	ψ_1
$(\pi_g^a)(\pi_u^b)$	$(x_1-x_2)\ (y_1+y_2)=x_1y_1+x_1y_2-x_2y_1-x_2y_2$	ψ_2
$(\pi_g^b)(\pi_u^a)$	$(y_1-y_2)\ (x_1+x_2)=x_1y_1-x_1y_2+x_2y_1-x_2y_2$	ψ_3
$(\pi_g^b)(\pi_u^b)$	$(y_1-y_2)\ (y_1+y_2)=y_1^2-y_2^2$	ψ_4

Această matrice de transformare ne arată că spre a forma combinaţii liniare între ψ_1, ψ_2, ψ_3 şi ψ_4 care să aibă matrici de transformare diagonale, este necesar să combinăm pe ψ_1 cu ψ_4 şi pe ψ_2 cu ψ_3. Aceste combinaţii liniare sînt date în tabelul 74.

Tabelul 74

Combinaţii liniare ale funcţiilor ψ_1, ψ_2, ψ_3 şi ψ_4

Combinaţia liniară	Notaţie
$1/2(\psi_1+\psi_4)=1/2(x_1^2+y_1^2)-1/2(x_2^2+y_2^2)$	ψ_5
$1/2(\psi_1-\psi_4)=1/2(x_1^2-y_1^2)-1/2(x_2^2-y_2^2)$	ψ_6
$1/2(\psi_2+\psi_3)=x_1y_1-x_2y_2$	ψ_7
$1/2(\psi_2-\psi_3)=x_1y_2-x_2y_1$	ψ_8

Pentru a calcula acţiunea unei operaţii de rotaţie C_φ asupra acestor combinaţii liniare se ţine seama de expresia:

$$C_\varphi \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}.$$

Efectuînd calculul respectiv, se obţine:

$$C_\varphi \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi & -\sin 2\varphi & 0 \\ 0 & \sin 2\varphi & \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix}.$$

Reflexia în planul yz acţionează în acord cu expresia:

$$\sigma_v \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \\ \psi_7 \\ \psi_8 \end{pmatrix}.$$

Se observă din matricile de transformare de mai sus că funcţiile ψ_6 şi ψ_7 se amestecă sub acţiunea operaţiei C_φ, pe cînd funcţiile ψ_5 şi ψ_8 nu se amestecă. Folosind tabelul 75 de caractere al grupului $D_{\infty h}$ căruia aparţine această moleculă, se obţine faptul că funcţiile ψ_6 şi ψ_7 se transformă ca Δ_u pe cînd funcţia ψ_5 se transformă ca Σ_u^+ şi funcţia ψ_8 ca Σ_u^-.

Tabelul 75

Caracterele şi reprezentările ireductibile ale grupului $D_{\infty h}$ şi proprietăţile lor de simetrie

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi \ldots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi \ldots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1 ...	1	1	1 ...	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1 ...	−1	1	1 ...	−1	R_z	
Π_y	2	$2\cos\Phi$ ...	0	2	$-2\cos\Phi$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$ ...	0	2	$2\cos 2\Phi$ ...	0		(x^2-y^2, xy)
...	...	... ...	...	...	... ...	...		
Σ_u^+	1	1 ...	1	−1	−1 ...	−1	z	
Σ_u^-	1	1 ...	−1	−1	−1 ...	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$ ...	0	−2	$2\cos\Phi$ ...	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$ ...	0	−2	$-2\cos 2\Phi$ ...	0		
...	...	... ...	...	...	... ...	...		

În concluzie din configurația $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$ apar trei stări (șase în total dacă se consideră stările de triplet). Pe baza acestui rezultat se poate prezenta figura 59.

Între patru nivele se pot face trei tranziții. Dintre acestea trei numai una este permisă de regula de paritate: $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$.

Molecula de dioxid de carbon are o bandă de absorbție intensă la 1 335 Å (75 000 cm^{-1}) așa cum se observă din figura 60.

Această absorbție este atribuită tranziției $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$

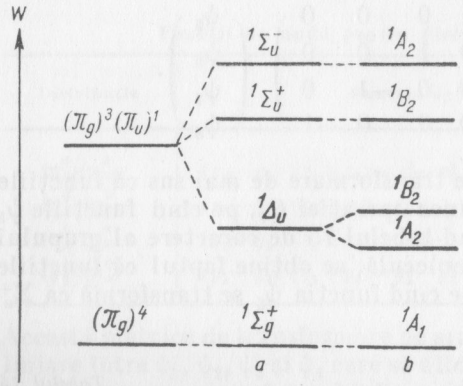


Fig. 59 Stări de singlet ale moleculei CO_2
a — în stare fundamentală și *b*— în stare excitată

Pentru a explica și celelalte două benzi mai puțin intense se face ipoteza că molecula în stare excitată nu este liniară ci că atomii de oxigen fac un unghi cu atomul de carbon.

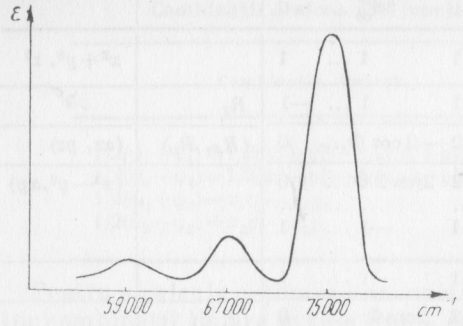


Fig. 60 Spectrul de absorbție al dioxidului de carbon.

Pentru a calcula energia stărilor moleculei este necesar să se facă calcule cantitative care să fie puse de acord cu datele experimentale.

6.3. COMBINAȚII COMPLEXE OCTAEDRICE

Ionii metalelor tranziționale folosesc orbitale *d* pentru formarea legăturilor în ionii complecși pe care aceștia îi formează. Acești ioni ai metalelor de tranziție utilizează orbitale de valență *nd*, $(n+1)s$ și $(n+1)p$.

Orbitalele moleculare pentru acești complecși se scriu:

$$\psi = N(\psi_M + \lambda \psi_{lig}), \tag{6.80}$$

unde ψ_M este un orbital al metalului și ψ_{lig} este combinație liniară normată a orbitalilor ligandului, λ este coeficientul de amestecare și N constanta de normare:

$$N^2(1+\lambda^2+2\lambda G)=1. \tag{6.81}$$

În ecuația (6.81) G este suprapunerea totală a orbitalului metalului cu combinația liniară a orbitalilor ligandului:

$$G=\int \psi_M \psi_{lig}\, d\tau. \tag{6.82}$$

În cele ce urmează se consideră o combinație complexă octaedrică. Liganzii se leagă de ionul central prin orbitale *ns* și *np*. Sistemul de coordonate pentru un complex octaedric se observă în figura 61.

Tabelul 76

Caracterul matricilor de transformare

	E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i ...
(s)	1	1	1	1	1	1
(p_x, p_y, p_z)	3	0	—1	1	—1	—3
$(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$	2	—1	2	0	0	2
(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	3	0	—1	—1	1	3

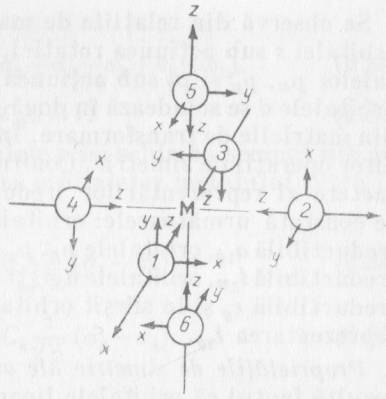


Fig. 61 Sistem de coordonate pentru un complex octaedric.

Ținînd seama de figura 61 este ușor de înțeles formarea orbitalelor moleculare σ și π.

Proprietățile de transformare ale orbitalelor ionului central. Operațiile de simetrie ale unui cub, comune cu ale unui octaedru se observă din figura 22. Sub acțiunea acestor operații de simetrie, orbitalele $3d$, $4s$ și $4p$ ale atomului central se transformă în modul arătat în tabelul 76.

Pentru obținerea datelor acestui tabel să considerăm operația C_3. Această rotație acționează asupra axelor carteziene astfel:

$$C_3\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix}.$$

Ținînd seama de acest rezultat, se poate scrie:

$$C_3(S)=(S),\quad C_3\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}.$$

$$C_3\begin{bmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{bmatrix}.$$

Se observă din relațiile de mai sus caracterul 1 al transformării orbitalei *s* sub acțiunea rotației, caracterul 0 al transformării orbitalelor p_x, p_y și p_z sub acțiunea rotației. Se mai observă faptul că orbitalele *d* se scindează în două grupe al căror caracter se poate citi din matricile de transformare. În mod analog se pot găsi caracterele altor operații de simetrie. Confruntînd tabelul 76 cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h, se constată următoarele: orbitala *s* se transformă ca reprezentarea ireductibilă a_{1g}, orbitalele p_x, p_y și p_z se transformă ca reprezentarea ireductibilă t_{1u}, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} se transformă ca reprezentarea ireductibilă e_g și în sfîrșit orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} se transformă ca reprezentarea t_{2g}.

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor liganzilor. Din figura 61 rezultă faptul că orbitalele liganzilor *ns* și np_y formează legături σ și că orbitalele np_x și np_y formează legături π. Deoarece orbitalele *ns* și np_z se transformă în același mod, se formează combinații liniare ale orbitalelor liganzilor care formează legături σ:

$$\sigma_{lig}=\alpha\,\psi(s)+\sqrt{1-\alpha^2}\,\psi(p_z). \tag{6.83}$$

Cele șase orbitale σ ale liganzilor se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric în modul arătat în tabelul 77. Reducerea acestor reprezentări după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h duce la următorul rezultat:

Tabelul 77

Comportarea orbitalelor σ_{lig} sub acțiunea operațiilor grupului O_h

E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

$$\Gamma_{\sigma(lig)}=a_{1g}+t_{1u}+e_g. \tag{6.84}$$

Orbitale moleculare. Orbitala moleculară total simetrică $\sigma(a_{1g})$ a liganzilor se poate scrie imediat:

$$\sigma(a_{1g})=\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6). \tag{6.85}$$

Această combinație liniară a orbitalelor liganzilor este normată. Se neglijează suprapunerea între cele șase orbitale σ. Funcția de undă moleculară $\psi(a_{1g})$ completă este:

$$\psi(a_{1g})=C_1(4s)+C_2\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6), \tag{6.86}$$

$$\text{cu}\quad C_1^2+C_2^2+2C_1C_2G=1. \tag{6.87}$$

Ținînd seama de faptul că orbitalele *p* își schimbă semnul sub acțiunea inversiei în centru, extensia orbitalelor metalului către liganzi duce la funcțiile:

$$\psi(t_{1u}):\begin{cases} \psi(p_x)=C_3(4p_x)+C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3) & (6.88) \\ \psi(p_y)=C_3(4p_y)+C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4). & (6.89) \\ \psi(p_z)=C_3(4p_z)+C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6) & (6.90) \end{cases}$$

Se observă că orbitalele *p* ale ionului central și combinațiile liniare ale orbitalelor σ ale liganzilor, se urmează unele pe altele sub acțiunea operațiilor de simetrie.

Prin extinderea orbitalei $d_{x^2-y^2}$ a ionului central la liganzi, se obține combinația liniară:

$$\psi(d_{x^2-y^2}) = C_5(3d_{x^2-y^2}) + C_6\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4). \qquad (6.91)$$

Prin acțiunea unei rotații de ordinul al treilea asupra acestei orbitale se obține:

$$C_3\psi(d_{x^2-y^2}) = C_5\left(-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{z^2}\right) + C_6\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_5+\sigma_4-\sigma_6) = -$$

$$-\frac{1}{2}\left[C_5 d_{x^2-y^2} + C_6\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)\right] - \frac{\sqrt{3}}{2}\left[C_5 d_{z^2} + C_6\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5+\right.$$

$$\left.+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)\right]. \qquad (6.92)$$

Aceste două combinații liniare de orbitale moleculare sînt cele care se transformă ca reprezentarea e_g. Unele orbitale ale liganzilor pot forma legături π. Se observă că orbitala moleculară $\psi(d_{xz})$ este:

$$\psi(d_{xz}) = C_6(d_{xz}) + C_7\frac{1}{2}(y_1+x_5+x_3+y_6). \qquad (6.93)$$

Celelalte orbitale moleculare $\psi(d_{yz})$ și $\psi(d_{xy})$ se obțin folosind operatorul C_3.

Comportarea orbitalelor π ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale octaedrului, se observă în tabelul 78. Reducerea aces-

Tabelul 78

Comportarea orbitalelor π ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale octaedrului

E	C_3	C_2	C_4	C_2'	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
12	0	—4	0	0	0	0	0	0	0

tor caractere după caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric, arată că orbitalele π ale liganzilor se comportă ca reprezentările ireductibile t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} și t_{2u}. S-a arătat mai sus modul în care se găsesc orbitalele moleculare care se transformă ca reprezentările t_{2g} și t_{1u} (tabelul 76). În cele ce urmează se caută combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tipul t_{1g} și t_{2u}. Nu există orbitale

ale metalului cu aceste simetrii. În consecință orbitalele t_{1g} și t_{2u} sînt orbitale de nelegătură în ionul complex.

Combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tip t_{1g} și t_{2u} se găsesc observînd că în tabela de caractere O_h, caracterul sub C_2 este -1 pentru t_1 și 1 pentru t_2. Aceasta înseamnă că combinațiile t_{2g} trec în cele corespunzătoare lui t_{1g} prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{1g}\begin{cases} y_1-x_5+x_3-y_6 & (6.94)\\ x_2-y_5+y_4-x_6 & (6.95)\\ x_1-y_2+y_3-x_4 & (6.96)\end{cases}.$$

În mod analog orbitalele t_{2u} se obțin din t_{1u} prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{2u}\begin{cases} y_2-x_5-x_4+y_6 & (6.97)\\ x_1-y_5-y_3+x_6 & (6.98)\\ y_1-x_2-x_3+y_4 & (6.99)\end{cases}$$

Combinațiile liniare ale liganzilor și orbitalele metalului normate pentru un complex octaedric, clasificate după tipurile de legături σ și π sînt date în tabelul 79.

Tabelul 79

Orbitale moleculare ale metalului și liganzilor pentru un complex octaedric

Reprezentări	Orbitale metalice	Combinații liniare ale liganzilor
a_{1g}	s	$\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$
e_g	$2z^2-x^2-y^2$	$2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$
	x^2-y^2	$\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4$
t_{2g}	xz	$y_1+x_5+x_3+y_6$
	yz	$x_2+y_5+y_4+x_6$
	xy	$x_1+y_2+y_3+x_4$
t_{1u}	x	$\sigma_1-\sigma_3$
		$y_2+x_5-x_4-y_6$
	y	$\sigma_2-\sigma_4$
		$x_1+y_5-y_3-x_6$
	z	$\sigma_5-\sigma_6$
		$y_1+x_2-x_3-y_4$

Schema nivelelor energetice. Pentru a aproxima energiile orbitalelor moleculare, este necesar să se rezolve ecuațiile seculare, de tipul:

$$|H_{ij}-EG_{ij}| = 0. \qquad (6.100)$$

Există cîte o ecuație seculară pentru fiecare tip de orbitală. În consecință se vor rezolva ecuații seculare pentru orbitale de tipul a_{1g}, e_g, t_{2g} și t_{1u} în cazul unui complex octaedric O_h. Rezolvînd aceste ecuații seculare se obțin nivelele energetice pentru complecșii octaedrici din figura 62. Pentru astfel de complecși există $36+n$ electroni de plasat în orbitalele moleculare (șase de la fiecare ligand și n de

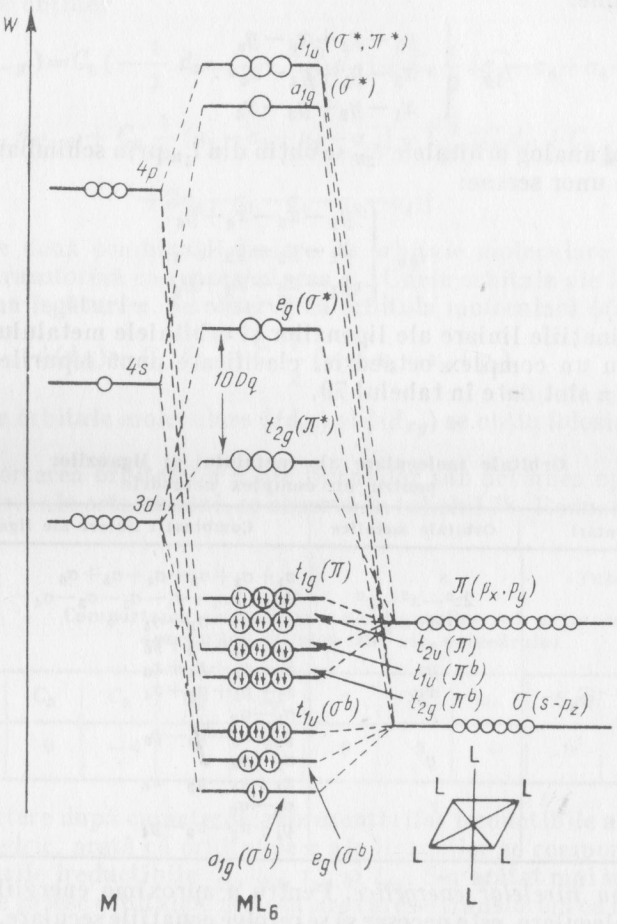


Fig. 62 Nivele energetice ale orbitalelor moleculare într-un complex octaedric

la atomul central). Pentru a exemplifica, se scrie configurația electronică a unui complex octaedric $[TiF_6]^{3-}$: $[a_{1g}\sigma^b]^2\,[e_g(\sigma^b)]^4\,[t_{1u}(\sigma^b)]^6\,[t_{2g}(\pi^b)]^6 \cdot [t_{1u}(\pi^b)]^6\,[t_{2u}(\pi)]^6\,[t_{1g}(\pi)]^6\,[t_{2g}(\pi^*)]^1$, $^2T_{2g}$.

În acest caz ionul Ti^{3+} contribuie cu un electron $3d$ care ocupă orbitala molecualră $t_{2g}(\pi^*)$. Cea mai joasă stare excitată a ionului $[TiF_6]^{3-}$ cere promovarea unui electron din orbitala moleculară $t_{2g}(\pi^*)$ în orbitala $e_g(\pi^*)$. Distanța dintre aceste nivele se notează cu Δ sau $10Dq$. În cazul $(TiF_6)^{3-}$ se obține o bandă de absorbție slabă între 5 000—7 000Å datorită interdicției de paritate din care se calculează $\Delta \simeq 17\,000$ cm^{-1}. Alte stări excitate se obțin prin promovarea unui electron din orbitale moleculare de legătură sau de nelegătură în orbitalele moleculare $t_{2g}(\pi^*)$ sau $e_g(\pi^*)$. Se observă din figura 62 că orbitalele $t_{1g}(\pi)$ și $t_{2u}(\pi)$ nu se combină cu alte orbitale ale metalului, deoarece acesta nu prezintă orbitale de această simetrie. Pentru acest motiv cele două orbitale se numesc de nelegătură.

Deoarece orbitalele moleculare de legătură și nelegătură sînt de obicei localizate pe liganzi și orbitalele $t_{2g}(\pi^*)$ și $e_g(\pi^*)$ sînt de obicei localizate pe metal, tipul de tranziție indicat mai sus este cunoscut sub numele de transfer de sarcină de la ligand la metal. O astfel de bandă, în cazul $[TiF_6]^{3-}$, apare la peste 50 000 cm^{-1}.

Există o serie de combinații complexe la care stările excitate cele mai joase apar în urma unui transfer al unui electron de pe o orbitală a metalului pe o orbitală plasată pe liganzi. În acest caz este vorba de un transfer de sarcină $M \rightarrow L$. Astfel de benzi apar în complecși cu NO, CO, CN^- care posedă orbitale stabile π^*.

Integralele de suprapunere. În ecuațiile seculare intervine în primul rînd integrala de suprapunere a orbitalelor metalului cu ale liganzilor G, numită integrală de suprapunere grupală.

$$G = \int \psi_M \psi_L d\tau, \qquad (6.101)$$

unde ψ_M este o orbitală normată a metalului și ψ_L este o combinație liniară normată a orbitalelor liganzilor. Integrala de suprapunere între doi atomi a și b se notează în general astfel:

$$S(a,b) = \int \psi_a \psi_b d\tau, \qquad (6.102)$$

Pentru complecșii octaedrici există cîteva integrale de suprapunere standard, dintre care unele se observă în figura 63. Redu-

cerea integralelor grupale de suprapunere la integrale standard de suprapunere pentru complecșii octaedrici se face după relațiile:

$$G[a_{1g}(\sigma)] = \int 4s\,\frac{1}{\sqrt{6}}\,(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)\mathrm{d}\tau = \frac{6}{\sqrt{6}}\,S(\sigma,\,4s) = \sqrt{6}\;S(\sigma, 4s). \tag{6.103}$$

$$G\,[e_g(\sigma)] = \int 3d_{z^2}\,\frac{1}{2\sqrt{3}}\,(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2\sqrt{3}}\,(2+2+2)S(\sigma,\,3d_\sigma) = \sqrt{3}(\sigma,\,3d_\sigma) = \int 3\mathrm{d}_{x^2-y^2}\,\frac{1}{2}\,(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)\mathrm{d}\tau, \tag{6.104}$$

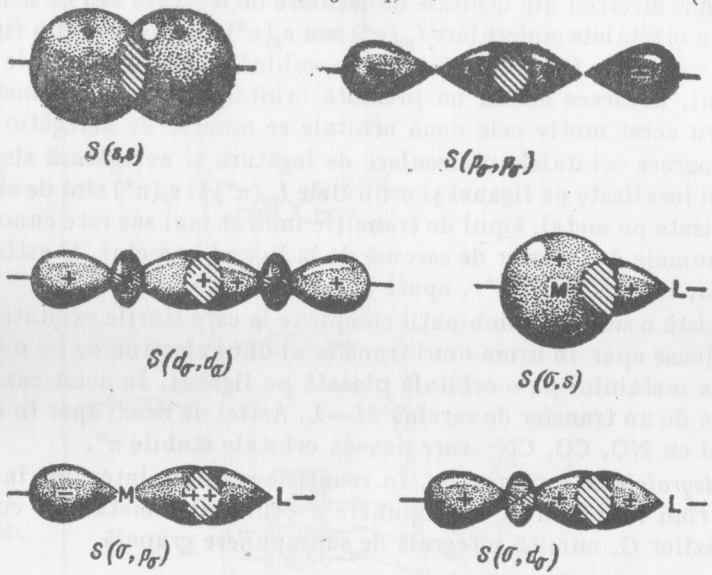


Fig. 63 Integrale de suprapunere standard.

$$G[\mathrm{t}_{1u}(\sigma)] = \int 4p_x\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_1-\sigma_3)\,\mathrm{d}\tau = \sqrt{2}\,S(\sigma,\;4p_\sigma) = \int 4p_y\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_2-\sigma_4)\,\mathrm{d}\tau = \int 4p_z\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_5-\sigma_6)\mathrm{d}\tau, \tag{6.105}$$

$$G[t_{2g}(\pi)] = \int 3d_{xz}\,\frac{1}{2}\,(y_1+x_5+x_3+y_6)\mathrm{d}\tau = 2S(p_\pi, 3d_\pi) = \int 3d_{yz}\,\frac{1}{2}\,(x_2+y_5+y_4+x_6)\,\mathrm{d}\tau = \int 3d_{xy}\,\frac{1}{2}\,(x_1+y_2+y_3+x_4)\,\mathrm{d}\tau, \tag{6.106}$$

$$G[t_{1u}(\pi)] = \int 4p_x\,\frac{1}{2}\,(y_2+x_5-x_4-y_6)\mathrm{d}\tau = 2S(p_\pi,\,4p_\pi) = \int 4p_y\,\frac{1}{2}\,(x_1+y_5-y_3-x_6)\mathrm{d}\tau = \int 4p_z\,\frac{1}{2}\,(y_1+x_2-x_3-y_4)\;\mathrm{d}\tau. \tag{6.107}$$

În cele ce urmează se va da un exemplu de transformare a integralelor de suprapunere în integrale de suprapunere standard:

$$G\,[e_g(\sigma)] = \int (3\,d_{z^2})\,\frac{1}{2\sqrt{3}}\,(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2\sqrt{3}}\,[\int (3\,d_{z^2})\,(2\,\sigma_5)\mathrm{d}\tau+\int (3\,d_{z^2})\,(2\,\sigma_6)\,\mathrm{d}\tau-\int (3\,d_{z^2})\,(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)\;\mathrm{d}\tau. \tag{6.108}$$

Integralele care implică pe σ_5 și σ_6 sînt integralele de suprapunere $S(\sigma,\,\mathrm{d}_\sigma)$ din figura 63. În consecință se obține

$$\int(3d_{z^2})\,(2\sigma_5)\mathrm{d}\tau = \int(3d_{z^2})\,(2\sigma_6)\mathrm{d}\tau = 2S(\sigma,\,3d_\sigma). \tag{6.109}$$

Integralele care implică pe σ_1, σ_2, σ_3 și σ_4 se transformă în integrale standard $S(\sigma,\,3d_\sigma)$ prin rotirea sistemului de coordonate al

Tabelul 80

Transformarea sistemului de coordonate ale atomului central către liganzi

Liganzi:	1	2	3	4
	$z\to y$ $x\to -z$ $y\to x$	$z\to x$ $x\to y$ $y\to -z$	$z\to -x$ $x\to z$ $y\to -y$	$z\to -y$ $x\to -x$ $y\to z$

metalului ca acesta să coincidă cu sistemul de coordonate al liganzilor 1, 2, 3 și 4. Ținînd seama de figura 68 se obțin transformările de coordonate din tabelul 80. Deoarece partea unghiulară a funcției $3d_{z^2}=C(3z^2-r^2)$ se obține:

$$-(3d_{z^2})(\sigma_1) = -C(3y^2-r^2)(\sigma), \tag{6. 10}$$

$$-(3d_{z^2})(\sigma_2) = -C(3x^2-r^2)(\sigma), \tag{6.111}$$

$$-(3d_{z^2})(\sigma_3) = -C(3x^2-r^2)(\sigma), \tag{6.112}$$

$$-(3d_{z^2})(\sigma_4) = -C(3y^2-r^2)(\sigma). \tag{6.113}$$

Adunînd aceste expresii se obține:

$$-\int(3d_{z^2})(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)\mathrm{d}\tau = -C\int(6x^2+6y^2-4r^2)\,\sigma\mathrm{d}\tau = -C\int(2x^2+2y^2-4z^2)\sigma\mathrm{d}\tau = 2\int C(3z^2-r^2)\sigma\mathrm{d}\tau = 2\int(3d_{z^2})\sigma\mathrm{d}\tau = 2S(\sigma,\,3d_\sigma).$$

În sfîrșit:

$$G[e_g(\sigma)] = \frac{1}{2\sqrt{3}}[2S(\sigma,\ 3d_\sigma)+2S(\sigma,\ 3d_\sigma)+2S(\sigma,3d_\sigma)=\sqrt{3}S(\sigma,\ 3d_\sigma.) \quad (6.114)$$

Suprapunerea ligand-ligand. Funcțiile din tabelul 79 neglijează suprapunerea ligand-ligand. Se ia în considerare suprapunerea ligand-ligand prin normarea orbitalelor de valență ale ligandului. Se consideră în acest sens orbitala liganzilor A_{1g} din tabelul 79:

$$\frac{1}{6}\int(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)^2 d\tau = \int\frac{1}{6}(\sigma_1^2+\sigma_2^2+\sigma_3^2+\sigma_4^2+\sigma_5^2+\sigma_6^2+$$
$$+2\sigma_1\sigma_2+2\sigma_1\sigma_3+2\sigma_1\sigma_4+2\sigma_1\sigma_5+2\sigma_1\sigma_6+2\sigma_2\sigma_3+2\sigma_2\sigma_4+2\sigma_2\sigma_5+$$
$$+2\sigma_2\sigma_6+2\sigma_3\sigma_4+2\sigma_3\sigma_5+2\sigma_3\sigma_6+2\sigma_4\sigma_5+2\sigma_4\sigma_6+2\sigma_5\sigma_6]\,d\tau = \frac{1}{6}[6 -$$
$$-6S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ 2R)] = 1+S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ 2R). \quad (6.115)$$

unde $S(\sigma_L,\ \sigma_L,\ 2R)$ înseamnă suprapunerea celor două funcții σ ale liganzilor la distanța $2R$ (unde R este distanța metal-ligand). Corecțiile pentru suprapunerile ligand-ligand sînt date în tabelul 81.

Corecția de suprapunere ligand-ligand pentru simetria octaedrică *Tabelul 81*

Reprezentare	Funcția ligandului	Fectorul de corecție N_i
A_{1g}	$z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6$	$[1+S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ 2R)$ $+2S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ \sqrt{2}R)$ $+2S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$
E_g	$z_1-z_2+z_3-z_4$	$[1+S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ 2R)$ $-S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ \sqrt{2}R)$ $-S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{1g}	$x_2-y_5+y_4-x_6$	$[1-S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ 2R)$ $-S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ \sqrt{2}R)$ $-S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{2g}	$y_1+x_5+x_3+y_6$	$[1-S(\pi_L,\ \pi_L;\ 2R)$ $+S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ \sqrt{2}R)$ $+S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_1	z_1-z_3 $y_2+x_5-x_4-y_6$	$[1-S(\sigma_L,\ \sigma_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$ $[1+S(\pi_L,\ \pi_L;\ 2R)$ $+2S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{2u}	$y_2-x_5-x_4+y_6$	$[1+S(\pi_L,\ \pi_L;\ 2R)$ $-2S(\pi_L,\ \pi_L;\ \sqrt{2}R)]^{-1/2}$

În consecință funcțiile din tabelul (79) trebuie multiplicate cu factori de corecție N_i spre a ține seamă de suprapunerea ligand-ligand, adică să fie corect normate.

Aplicații. În cele ce urmează se aplică discuția de mai sus la calculul nivelelor energetice ale ionului $[CrF_6]^{3-}$. În acest scop se utilizează orbitalele de valență $3d$, $4s$ și $4p$ ale cromului. Se utilizează în acest caz numai funcțiile $2p$ ale fluorului, deoarece dacă se utilizează ca bază funcțiile ($2s$, $2p$) ale fluorului, se obține o valoare Δ prea mare. Distanța $R(Cr-F)=1{,}93$ A°. Integralele de suprapunere grupală pentru un compus octaedric, cu valorile lor adaptate acestui caz, sînt date în tabelul 82.

Tabelul 82

Integrale de suprapunere grupale octaedrice

Reprezentare	Integrală
A_{1g}	$G_{A_{1g}}(s,\ \sigma_L)=6N_{A_{1g}(\sigma_L)}[S(s_M,\ \sigma_L;\ R)]$
E_g	$G_{E_g}(d_\sigma,\ \sigma_L)=6N^{Z^2}_{E_g(\sigma_L)}[S(d_\sigma,\ \sigma_L;\ R)]$
T_{2g}	$G_{T_{2g}}(d_\pi,\ \pi_L)=4N_{T_{2g}(\pi_L)}[S(d_\pi,\ \pi_L;\ R)]$
T_{1u}	$G_{T_{1u}}(p_\sigma,\ \sigma_L)=2N_{T_{1u}(\sigma_L)}[S(p_\sigma,\ \sigma_L;\ R)]$
	$G_{T_{1u}}(p_\pi,\ \pi_L)=4N_{T_{1u}(\pi_L)}[S(p_\pi,\ \pi_L;\ R)]$

Pentru calculul integralelor coulombiene se utilizează tabelul 83 în care sînt date energiile de ionizare ale stărilor de valență (VSIE) cu care se calculează funcțiile *VSIE* ale cromului din tabelul 84. Energiile sînt date în mii de cm^{-1}.

Datele din aceste tabele se obțin prin combinarea valorilor, W_{av}, celor două configurații considerate. Valoarea W_{av} este media ponderată a energiei termenilor ce apar dintr-o configurație relativă la starea fundamentală a atomului sau ionului. Factorul ponderal este egal cu degenerescența totală (spin x orbitală) a termenului. De exemplu $W_{av}(p^2)=\frac{1}{15}[9W(^3P)+5W(^1D)+W(^1S)]$.

Valorile *VSIE* au fost regularizate prin supunerea datelor disponibile de-a lungul seriei de tranziție, metodei celor mai mici pătrate pentru o sarcină dată și caracter s și p. Ajustarea este

Tabelul 83

Energiile de ionizare ale stărilor de valență

I. $3d$ VSIE

Atom	n	$q=0\rightarrow+1$			$q=+1\rightarrow+2$			$q=+2\rightarrow+3$	
		$3d^n$	$3d^{n-1}\ 4s$	$3d^{n-1}\ 4p$	$3d^{n-1}$	$3d^{n-2}\ 4s$	$3d^{n-2}\ 4p$	$3d^{n-2}$	$3d^{n-3}\ 4s$
Ca	2	(18,7)	(30,2)	(44,3)	(84,2)	(117,2)	(125,7)		
Sc	3	23,2	37,5	49,7	95,0	129,2	138,3	204,7	
Ti	4	27,4	44,6	55,4	105,4	140,9	150,6	217,7	274,1
V	5	31,4	51,4	61,4	(115,2)	(152,4)	(162,7)	230,6	281,4
Cr	6	35,1	57,9	67,7	124,6	163,6	174,4	243,6	288,8
Mn	7	38,6	64,1	74,3	133,5	174,6	(185,8)	256,6	296,1
Fe	8	41,9	70,0	81,2	141,9	185,3	196,9	(269,5)	
Co	9	44,8	75,6	88,4	149,8	195,7	207,9	(282,5)	
Ni	10	47,6	80,9	95,9	157,3	205,8	218,3	(295,4)	
Cu	11		86,0	103,7	164,3	215,7	228,5	(308,4)	
Zn	12					225,4	238,5	321,4	
Deviație standard									
		1,4	0,8	1,8	0,7	1,1	1,4	3,3	6,8
	A	—0,13	—0,15	0,15	—0,24	—0,13	—0,15		
	B	4,4	7,2	5,5	10,6	11,9	12,5	13,0	7,4
	C	23,2	37,5	49,7	95,0	129,2	138,3		

II. $4s$ VSIE

Atom	n	$q=0\rightarrow+1$			$q=+1\rightarrow+2$			$q=+2\rightarrow+3$
		$d^{n-1}\ s$	$d^{n-2}\ s^2$	$d^{n-2}\ sp$	$d^{n-2}\ s$	$d^{n-3}\ s^2$	$d^{n-3}\ sp$	$d^{n-3}\ s$
Ca	2	(43,4)	(50,1)	(55,1)	(96,8)	(109,1)		
Sc	3	46,1	53,8	60,8	102,6	117,4	123,8	179,6
Ti	4	48,6	57,2	66,0	108,3	125,0	130,3	186,6
V	5	51,0	60,4	(70,6)	113,7	(131,9)	(136,7)	193,5
Cr	6	53,2	63,3	74,7	118,8	138,2	(143,2)	200,5
Mn	7	55,3	65,9	78,3	123,8	143,8	(149,7)	207,5
Fe	8	57,3	68,3	81,4	128,5	148,7	156,1	(214,4)
Co	9	59,1	70,5	84,0	133,0	153,0	(162,6)	(221,4)
Ni	10	60,8	72,3	86,0	137,2	(156,7	169,0	(228,3)
Cu	11	62,3	74,0	87,6	141,2	159,7	175,5	(235,3)
Zn	12		75,3	88,6	145,0	162,0	182,0	242,3
Deviație standard								
		0,8	0,8	1,4	1,7	4,7	2,8	5,7
	A	—0,07	—0,13	—0,26	—0,12	—0,33		
	B	2,6	3,55	5,4	5,75	7,9	6,5	7,0
	C	46,1	53,8	60,8	102,6	117,4		

III. $4p$ VSIE

Atom	n	$q=0\rightarrow+1$			$q=+1\rightarrow+2$			$q=+2\rightarrow+3$
		$d^{n-1}\ p$	$d^{n-2}\ p^2$	$d^{n-2}\ sp$	$d^{n-2}\ p$	$d^{n-3}\ p^2$	$d^{n-3}\ sp$	$d^{n-3}\ p$
Ca	2	(25,3)		(29,1)	(71,8)			
Sc	3	26,1	34,9	31,9	74,9	(89,3)	87,5	140,2
Ti	4	26,9	35,9	34,4	77,8		91,1	144,3
V	5	27,7	(36,8)	36,4	80,6		94,7	(148,4)
Cr	6	28,4	(37,8)	38,1	83,2		(98,2)	152,5
Mn	7	29,2	38,8	39,4	85,7		101,8	(156,6)
Fe	8	29,9	(39,7)	40,3	88,0		105,4	(160,7)
Co	9	30,7	(40,7)	40,8	90,2		(109,0)	(164,8)
Ni	10	31,4	(41,6)	40,9	90,2		(112,6)	(168,9)
Cu	11	32,1	(42,6)	40,6	94,1		116,2	(173,0)
Zn	12		43,5	39,9	95,9		119,8	177,1
Deviație standard								
		1,1	1,9	2,1	1,7		3,4	3,0
	A	—0,01		—0,19	—0,07			
	B	0,8	1,0	2,6	3,0		3,6	4,1
	C	26,1		31,9	74,9			

Tabelul 84

Funcțiile *VSIE* ale cromului

VSIE	Configurație inițială	*A*	*B*	*C*
d	d^n	14,75	74,75	35,1
d	$d^{n-1}s$	9,75	95,95	57,9
d	$d^{n-1}p$	9,75	96,95	67,7
s	$d^{n-1}s$	8,05	57,55	53,2
s	$d^{n-2}s^2$	8,05	66,85	63,3
s	$d^{n-2}sp$	8,05	60,45	74,7
p	$d^{n-1}p$	7,25	47,55	28,4
p	$d^{n-2}p^2$	7,25	52,85	37,8
p	$d^{n-2}sp$	7,25	52,85	38,1

pătratică dacă nu sînt absente sau omise mai mult decît două *VSIE*, altfel este liniară. Parametrii de ajustare A, B și C din relația $VSIE = A(n-3)^2 + B(n-3) + C$ se dau ca în deviațiile standard de la o linie dreaptă.

Tabelul 85

Energii de ionizare orbitale

Atom	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
H	110						
He	198						
Li		44					
Be		75					
B		113	67				
C		157	86				
N		206	106				
O		261	128				
F		374	151				
Ne		391	174				
Na				42			
Mg				62			
Al				91	48		
Si				121	63		
P				151	82		
S				167	94		
Cl				204	111		
Ar				236	128		
K						35	
Ca						49	
Zn						76	
Ga						102	48
Ge						126	61
As						142	73
Se						168	87
Br						194	101
Kr						222	115

Atom	$3d^{n-1}\,4s \rightarrow 3d^{n-2}\,4s$	$3d^{n-1}\,4s \rightarrow 3d^{n-1}$	$3d^{n-1}\,4p \rightarrow 3d^{n-1}$
	$3d$	$3s$	$4p$
Sc	38	46	26
Ti	45	49	27
V	51	51	28
Cr	58	53	28
Mn	64	55	29
Fe	70	57	30
Co	76	59	31
Ni	81	61	31
Cu	86	62	32

Pentru atomul de fluor cu orbitale $2p$ se obțin curbele *VSIE* din tabelul 85 cu valorile *VSIE* ale atomului neutru. Integralele coulombiene se corectează pentru suprapunerea liganzilor:

$$H_{ii} = a\,H'_{ii}. \tag{6.116}$$

Integralele coulombiene H'_{ii} în mii de cm^{-1} cu valorile sarcinii pe atomul de crom $g = 3 - d - s - p = 0{,}7733$, $s = 0{,}2128$ și $p = 0{,}2833$ sînt:

Pentru crom

$$H_{3d,\,3d} = -122{,}7,$$

$$H_{4s,\,4s} = -95{,}6,$$

$$H_{4p,\,4p} = -62{,}5.$$

Pentru fluor

$$H_{2p_\sigma,\,2p_\sigma} = -160{,}4,$$

$$H_{2p_\pi,\,2p_\pi} = -150{,}4.$$

Din spectrele de transfer de sarcină, rezultă că $H_{\sigma\sigma}$ este cu circa 10 000 cm^{-1} mai stabil decît $H_{\pi\pi}$. Deci $2p_\pi = 2p_\sigma + 10\,000$ cm^{-1} pentru fluor. Factorii de corecție a, ai integralelor coulombiene, se citesc din tabelul 86. Rezultatele finale ale calculului sînt con-

Tabelul 86

Factorii de corecție a

Γ	Orbitală	a	Γ	Orbitală	a
A_{1g}	$4s$	1,000	T_{1g}	$2p_\pi$	0,9682
	$2p_\sigma$	1,059			
E_g	$3d$	1,000	T_{2u}	$2p_\pi$	0,9917
	$2p_\sigma$	0,9705			
T_{1u}	$4p$	1,000	T_{2g}	$3d$	1,000
	$2p_\sigma$	0,9981		$2p_\pi$	1,030
	$2p_\pi$	1,009			

ținute în tabelul 87 pe baza cărora se poate trasa o diagramă energetică în acord cu succesiunea nivelelor din figura 64. De această dată nivelele energetice au poziții precise în scara energiei. Una

Tabelul 87

Nivelele energetice ale ionului $[Cr\ F_6]^{3-}$

Energie	Γ	Degenerare	Electroni în stare fundamentală
−174,68	$1a_{1g}$	1	2
−169,73	$1e_g$	2	4
−163,48	$1t_{2g}$	3	6
−162,86	$1t_{1u}$	3	6
−150,06	$2t_{1u}$	3	6
−149,15	t_{2u}	3	6
−145,62	t_{1g}	3	6
−105,93	$2t_{2g}$	3	3
− 92,52	$2e_g$	2	0
− 73,12	$2a_{1g}$	1	0
− 43,05	$3t_{1u}$	3	0

dintre ecuațiile seculare dată cu titlu de exemplu este cea care se referă la reprezentarea E_g:

$$\begin{vmatrix} d & (-122{,}68\text{-}W) & (-65{,}12-0{,}2321W) \\ \sigma & (-65{,}12-0{,}2321W) & (-155{,}67-W) \end{vmatrix} = 0. \quad (6.117)$$

Se observă valorile integralelor coulombiene și de schimb date mai sus. Rădăcinile acestei ecuații sînt:

$$E_1 = -169{,}73 \cdot 1\,000\ \text{cm}^{-1} \text{ și } E_2 = -92{,}52 \cdot 1\,000\ \text{cm}^{-1}.$$

Orbitalele moleculare ale ionului $[CrF_6]^{3-}$ se pot observa în tabelul 88. În aceste calcule se consideră sarcina cromului $q = 0{,}7733$ și configurația cromului: $d^{4,7306}\ s^{0,2128}\ p^{0,2833}$. Valoarea parametrului Δ calculată pentru $[CrF_6]^{3-}$ este circa 13 400 cm^{-1} pe cînd valoarea experimentală este 15 200 cm^{-1}.

Separarea între nivelele t_{2u} și t_{2g} este de circa 43 200 cm^{-1}. Prima bandă cu transfer de sarcină $L \rightarrow M$ în ionul $[CrF_6]^{3-}$ corespunde probabil unei energii mai mari decît cea calculată.

Calculul unei integrale de suprapunere. Se calculează spre exemplificare integrala:

$$S(e_g) = \int \frac{1}{2}\,(z_1 - z_2 + z_3 - z_4)^* 3\, d_{x^2-y^2}\, d\tau. \quad (6.118)$$

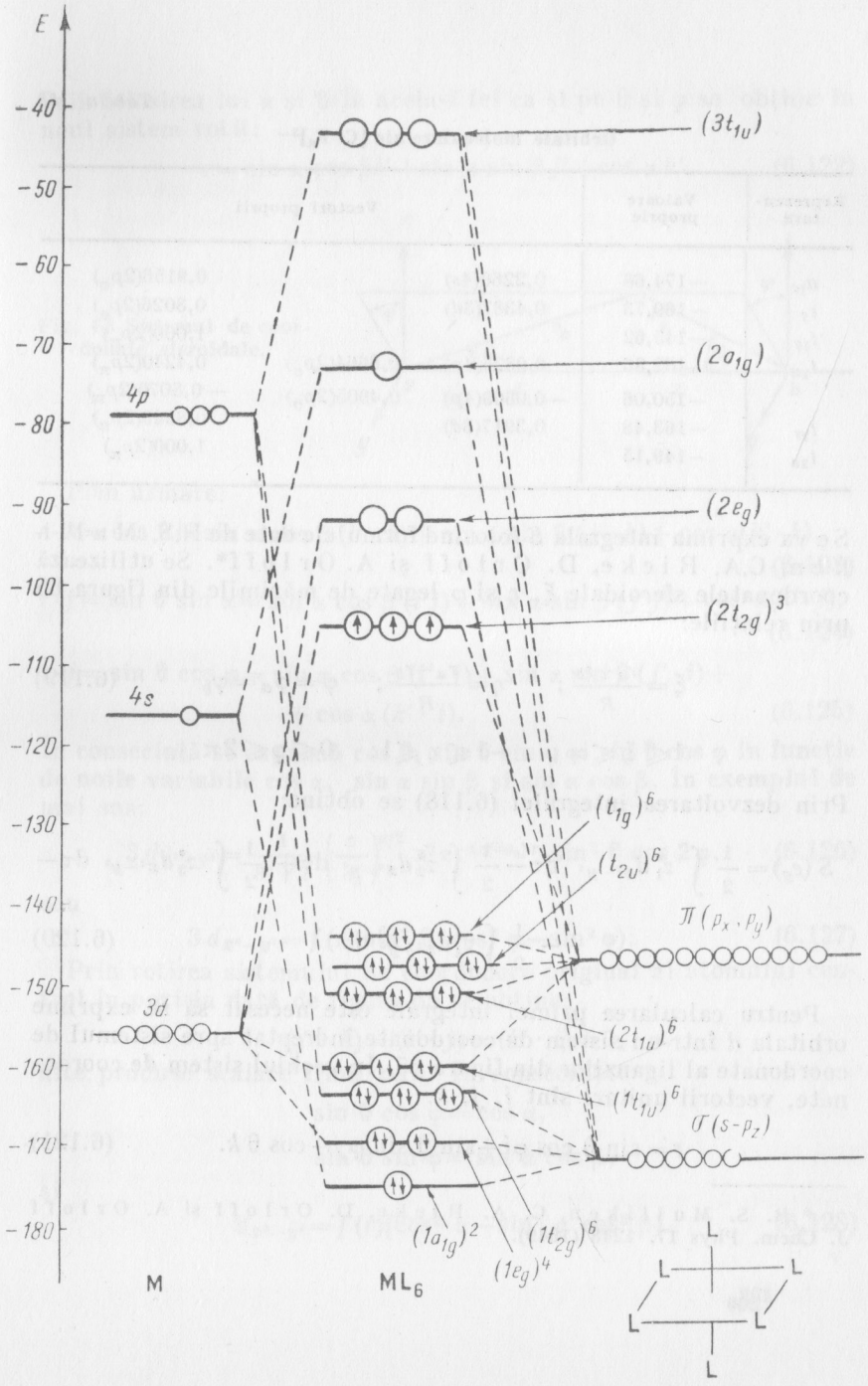


Fig. 64 Diagrama nivelelor energetice ale ionului $(CrF_6)^{3-}$.

Tabelul 88

Orbitale moleculare ale $[Cr\,F_6]^{3-}$

Reprezentare	Valoare proprie	Vectori proprii		
a_{1g}	−174,68	0,2260(4s)		0,9156($2p_\sigma$)
e_g	−169,73	0,4387(3d)		0,8026($2p_\sigma$)
t_{1g}	−145,62			1,000($2p_\pi$)
t_{1u}	−162,86	0,0826(4p)	0,8664($2p_\sigma$)	0,4240($2p_\pi$)
	−150,06	−0,0809(4p)	0,4905($2p_\sigma$)	−0,8070($2p_\pi$)
t_{2g}	−163,48	0,3917(3d)		0,8549($2p_\pi$)
t_{2u}	−149,15			1,000($2p_\pi$)

Se va exprima integrala S folosind formulele date de R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff și A. Orloff*. Se utilizează coordonatele sferoidale ξ, η și φ legate de mărimile din figura 65 prin relațiile:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}; \qquad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}; \qquad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \tag{6.119}$$

$$1 \leqslant \xi \leqslant \infty; \qquad -1 \leqslant \eta \leqslant 1; \qquad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$$

Prin dezvoltarea integralei (6.118) se obține:

$$S(e_g) = \frac{1}{2}\int z_1^* d_{x^2-y^2}\, d\tau - \frac{1}{2}\int z_2^* d_{x^2-y^2}\, d\tau + \frac{1}{2}\int z_3^* d_{x^2-y^2}\, d\tau - \frac{1}{2}\int z_4^* d_{x^2-y^2}\, d\tau \tag{6.120}$$

Pentru calcularea primei integrale este necesar să se exprime orbitala d într-un sistem de coordonate îndreptat spre sistemul de coordonate al liganzilor din figura 65. În vechiul sistem de coordonate, vectorii unitari sînt i, j, k:

$$r = \sin\theta\cos\varphi\, i + \sin\theta\sin\varphi\, j + \cos\theta\, k. \tag{6.121}$$

* R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff și A. Orloff J. Chem. Phys 17. 1248 (1949).

Prin folosirea lui α și β în același fel ca și pe θ și φ se obține în noul sistem rotit:

$$r = \sin\alpha\cos\beta\, i' + \sin\alpha\sin\beta\, j' + \cos\alpha\, k'. \tag{6.122}$$

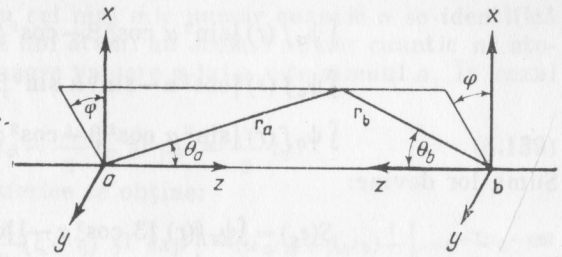


Fig. 65 Sistemul de coordonate sferoidale.

Prin urmare:

$$r\cdot k = \cos\theta = \sin\alpha\cos\beta\,(i'\cdot k) + \sin\alpha\sin\beta\,(j'\cdot k) + \cos\alpha(k'\cdot k), \tag{6.123}$$

$$r\cdot j = \sin\theta\sin\alpha = \sin\alpha\cos\beta\,(i'j) + \sin\alpha\sin\beta\,(j'j) + \cos\alpha(k'\cdot j), \tag{6.124}$$

$$r\cdot i = \sin\theta\cos\varphi = \sin\alpha\cos\beta\,(i'\cdot i) + \sin\alpha\sin\beta\,(j'\cdot i) + \cos\alpha\,(k'\cdot i). \tag{6.125}$$

În consecință se exprimă $\cos\theta$, $\sin\theta\sin\varphi$ și $\sin\theta\cos\varphi$ în funcție de noile variabile $\cos\alpha$, $\sin\alpha\sin\beta$ și $\sin\alpha\cos\beta$. În exemplul de mai sus:

$$3\,d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81\sqrt{2}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{z/2} r^2\, e^{-(z/3a_0)r}\,\sin^2\theta\cos 2\varphi, \tag{6.126}$$

sau

$$3\,d_{x^2-y^2} = f(r)\sin^2\theta\,(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi). \tag{6.127}$$

Prin rotirea sistemului de coordonate original al atomului central în poziția dată de figura 65 se obține:

$$(j'\cdot k) = (i'\cdot j) = (k'\cdot i) = 1,$$

alte produse scalare fiind zero. În consecință:

$$\sin\theta\cos\varphi = \cos\alpha,$$

$$\sin\theta\sin\varphi = \sin\alpha\cos\beta,$$

și

$$d_{x^2-y^2} = f(r)[\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\cos^2\beta). \tag{6.128}$$

Prima integrală (6.118) astfel transformată devine:

$$\int \psi_\sigma f(r)\,[\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\,\cos^2\beta]\,d\tau. \qquad (6.129)$$

În mod analog se obțin pentru celelalte integrale expresiile:

$$\int \psi_\sigma f(r)\,[\sin^2\alpha\,\cos^2\beta - \cos^2\beta]\,d\tau, \qquad (6.130)$$

$$\int \psi_\sigma f(r)\,[\cos^2\alpha - \sin^2\alpha\,\sin^2\beta]\,d\tau, \qquad (6.131)$$

$$\int \psi_\sigma f(r)\,[\sin^2\alpha\,\cos^2\beta - \cos^2\alpha]\,d\tau. \qquad (6.132)$$

Suma lor devine:

$$S(e_g) = \int \psi_\sigma f(r)\,[3\cos^2\alpha - 1]\,d\tau. \qquad (6.133)$$

Deoarece:

$$3d_{z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{z/2} r^2 e^{-(z/3a_0)r}\,(3\cos^2\theta - 1), \qquad (6.134)$$

se obține:

$$S(e_g) = \sqrt{3}\int \psi_\sigma \cdot 3d_{z^2}\,d\tau. \qquad (6.135)$$

De obicei orbitala σ nu este o orbitală atomică pură ci este o orbitală hibridă de tipul:

$$\psi_\sigma = a\psi_{2s} + \sqrt{1-a^2}\,\psi_{2p_z} \qquad (6.136)$$

unde

$$0 \leqslant a \leqslant 1.$$

Integralele bicentrice de suprapunere au fost tabelate*. În cele ce urmează se calculează integrala $S(2p_\sigma, 3d_\sigma)$. Se folosesc orbitalele lui Slater**:

$$2p_\sigma = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z^*}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-(z^*/2a_0)}\cos\theta, \qquad (6.137)$$

---

* R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff și A. Orloff. J. Chem. Phys. 17. 1248 (1949).
H. H. Jaffé și G. O. Doak. J. Chem. Phys 21, 196 (1953).
H. H. Jaffé. J. Chem. Phys 21, 258 (1953).
D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton. J. Chem. Soc. 1954, 354 (1954).
L. Leifer, F. A. Cotton, J. R. Leto, J. Chem. Phys, 28, 364 (1958); ref. 3, 28, 1253 (1958).

** J. C. Slater. Phys Rev. 36, 57 (1930).

și expresia orbitalei $3d_{z^2}$ de mai sus, precum și relațiile lui Mulliken:

$$\mu = \frac{z^*}{n},\quad p = \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b)\frac{R}{a_0},\quad t = \frac{\mu_a - \mu_b}{\mu_a + \mu_b}. \qquad (6.138)$$

Orbitala atomică cu cel mai mic număr cuantic n se identifică cu atomul a. Dacă cei doi atomi au același număr cuantic n, atomul care are cea mai mare valoare a lui μ este atomul a. În cazul prezent:

$$\mu_a = \frac{1}{2}z_p \text{ și } \mu_b = \frac{1}{3}z_d. \qquad (6.139)$$

Folosind coordonate sferice se obține:

$$r_a = \frac{R}{2}(\xi+\eta),\ r_b = \frac{R}{2}(\xi-\eta) \text{ și } exp\left[-(\mu_a r_a + \mu_b r_b)\frac{1}{a_0}\right] = e^{-\xi p}e^{-\eta p t} \qquad (6.140)$$

De asemenea:

$$r_a\cos\theta_a = \frac{R}{2}(1+\xi\eta) = R - r_b\cos\theta_b \qquad (6.141)$$

și

$$d\tau = \left(\frac{R}{2}\right)^3(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi. \qquad (6.142)$$

Ținînd seama de funcțiile:

$$A_n(p) = \int_1^\infty e^{-px}x^n\,dx, \qquad (6.143)$$

$$B_n(pt) = \int_{-1}^1 e^{-ptx}x^n\,dx, \qquad (6.144)$$

se poate scrie integrala de suprapunere:

$$S = \frac{(1-t^2)^{5/2}(1-t)p^6}{96\sqrt{2}}\,[A_0(-3B_2+B_4) + A_1(B_3+B_5) + A_2(3B_0+B_4) + A_3(-B_1-3B_5) + A_4(-B_0-B_2) + A_5(-B_1+3B_3)]. \qquad (6.145)$$

Integralele A și B au fost tabelate*. Integralele de suprapunere S au fost tabelate de Jaffé și Doak.

---

* M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura. *Table of Molecular Integrals.* Maruzen Co. Ltd., Japan 1955.
H. Preuss. *Integraltafeln zur Quantenchemie*, vol. 1, 2, 4, Springer-Verlag Berlin and Vienna 1956, 1957, 1960.
J. Miller, J. M. Gerhauser, F. A. Matsen. *Quantum Chemistry Integrals and Tables.* University of Texas Press Austin, Tex 1959.

Calculul integralelor H'_{ii}. Pentru a calcula aceste integrale în mii cm^{-1} din curbele *VSIE* se presupune că sarcina cromului este $g=3-d-s-p=0{,}7733$. Configurația cromului este $d^{(3-s-p-g)}s^sp^p$. Cu aceste notații se folosesc ecuațiile:

$$-H'_{dd}=(dVSIE)=(1-s-p)\,(dVSIE:d^n)+s(dVSIE:d^{n-1}s)+ +p(dVSIE:d^{n-1}p), \quad (6.146)$$

$$-H'_{ss}=(sVSIE)=(2-s-p)\,(sVSIE:d^{n-1}s)+(s-1)\,(sVSIE: :d^{n-2}s^2)+p(sVSIE:d^{n-2}sp), \quad (6.147)$$

$$-H'_{pp}=(pVSIE)=(2-s-p)\,(pVSIE:d^{n-1}p)+(p-1)\,(pVSIE: :d^{n-2}p^2)+s(pVSIE:d^{n-2}sp). \quad (6.148)$$

Sarcina selfconsistentă și valorile configurației în acest caz sînt:

$$g=0{,}7733,\ s=0{,}2128 \text{ și } p=0{,}2833.$$

Aplicînd prima formulă se obține:

$$-H'_{dd}=(1-0{,}2128-0{,}2833)\,(48{,}92)+0{,}2128(137{,}61)+ +0{,}2833(148{,}19)=-122{,}7.$$

6.4. COMBINAȚII COMPLEXE TETRAEDRICE

Un număr mare de combinații complexe posedă o simetrie tetraedrică. Dintre acestea se pot cita ionii PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MnO_4^- $Ni(CO)_4$ etc. Sistemul de coordonate pentru un astfel de compus se

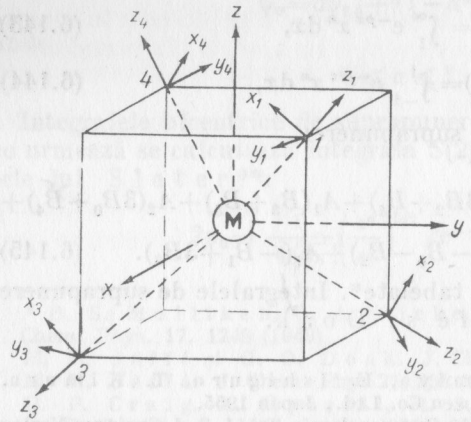


Fig. 66 Sistemul de coordonate ale unui complex tetraedric.

observă în figura 66. În cele ce urmează se iau în considerare orbitalele 3*d*, 4*s* și 4*p* ale atomului central și orbitalele *s* și *p* ale leganzilor.

Tabelul 89.

Orbitale de legătură T_d

Număr de coordinație	Stereochimie	Orbitale pentru legături σ	Orbitale pentru legături π
2	Liniar	s, p_z	p_x, p_y
		d_{z^2}, p_z	d_{xz}, d_{yz}
3	Plan	s, p_x, p_y	p_z
	Triunghi echilateral	d_{z^2}, p_x, p_y	d_{xz}, d_{yz}
4	Plan pătrat	$d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y	p_z
		$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, p_x, p_y	d_{xz}, d_{yz}
	Tetraedric	s, p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
		s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
5	Bipiramidă trigonală	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}	p_x, p_y, p_z
			d_{xz}, d_{yx}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
6	Octaedru	s, p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
		$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
8	Cub	s, p_x, p_y, p_z,	p_x, p_y, p_z
		d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
			$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Din tabelul 89 se poate observa care orbitale se pot folosi pentru a descrie legături în complecși cu o anumită simetrie*.

Aplicarea teoriei grupurilor arată că orbitalele care formează legături σ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d ca și reprezentările ireductibile A și T_2 pe cînd orbitalele electronilor d și s se transformă ca reprezentările T_2, E și respectiv A_1**. Orbitalele moleculare și proprietățile lor de simetrie sînt trecute în tabelul 90.

Tabelul 90

Orbitale moleculare pentru molecula T_d

Reprezentare ireductibilă	Orbitalele metalului	Orbitalele ligandului
A_1	s	$1/2\,(s_1+s_2+s_3+s_4)$, $1/2\,(p_{z_1}+p_{z_2}+p_{z_3}+p_{z_4})$
E	d_z^2	$1/2\,(p_{x_1}-p_{x_2}-p_{x_3}+p_{x_4})$
	$d_x^2-y^2$	$1/2\,(p_{y_1}-p_{y_2}-p_{y_3}+p_{y_4})$
T_2	p_x, d_{yz}	$1/2\,(p_{z_1}-p_{z_2}+p_{z_3}-p_{z_4})$, $1/2\,(s_1-s_2+s_3-s_4)$ $1/4\,[p_{x_1}+p_{x_2}-p_{x_3}-p_{x_4}+\sqrt{3}\,(-p_{y_1}-p_{y_2}+p_{y_3}+p_{y_4})]$
	p_y, d_{xz}	$1/2\,(p_{z_1}+p_{z_2}-p_{z_3}-p_{z_4})$, $1/2\,(s_1+s_2-s_3-s_4)$ $1/4\,[p_{x_1}-p_{x_2}+p_{x_3}-p_{x_4}+\sqrt{3}\,(p_{y_1}-p_{y_2}+p_{y_3}-p_{y_4})]$
	p_z d_{xy}	$1/2\,(p_{z_1}-p_{z_2}-p_{z_3}+p_{z_4})$, $1/2\,(s_1-s_2-s_3+s_4)$ $-1/2\,(p_{x_1}+p_{x_2}+p_{x_3}+p_{x_4})$
T_1		$1/4\,[\sqrt{3}\,(p_{x_1}+p_{x_2}-p_{x_3}-p_{x_4})+p_{y_1}+p_{y_2}-p_{y_3}-p_{y_4})]$ $1/4\,[\sqrt{3}(p_{x_1}-p_{x_2}+p_{x_3}-p_{x_4})\,p_{y\ \ 1}+p_{y_2}-p_{y_3}+p_{y_4}]$ $1/2\,(p_{y_1}+p_{y_2}+p_{y_3}+p_{y_4})$

Prin procedee asemănătoare, ca mai sus, se găsește că funcțiile de bază alăturate trebuie înmulțite cu factori de corecție care să țină seama de suprapunerea ligand-ligand.

Factorii respectivi de corecție sînt dați în tabelul 91. În acest tabel notațiile σ și π se referă la tipul de suprapunere. De obicei

* G. Kimball. J. Chem. Phys 8 (1940) 188.

** C. J. Ballhausen, A. D. Liehr. J. Mol. Spectroscopy 2, 342 (1958), 4, 190 (1960).

Tabelul 91

Factori de corecție pentru suprapunerea ligand-ligand în cazul complecșilor tetraedrici

Γ	ψ	Factori de corecție. (N_i)
A_1	σ_s	$[1+3\,S(s_L, s_L)]^{-1/2}$
	σ_p	$[1+2\,S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L})+S(p_{\pi L}, p_{\pi L})]^{-1/2}$
E	π	$\left[1+\frac{1}{2}S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L})-\frac{1}{2}S(p_{\pi L}, p_{\pi L})\right]^{-1/2}$
T_2	σ_p	$\left[1-\frac{2}{3}S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L})-\frac{1}{3}S(p_{\pi L}, p_{\pi L})\right]^{-1/2}$
	σ_s	$[1-S(s_L, s_L)]^{-1/2}$
	π	$\left[1+\frac{1}{6}S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L})+\frac{11}{6}S(p_{\pi L}, p_{\pi L})\right]^{-1/2}$
T_1	π	$\left[1-\frac{1}{2}S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L})-\frac{3}{2}S(p_{\pi L}, p_{\pi L})\right]^{-1/2}$

integralele de suprapunere se transformă în integrale de suprapunere grupale. O comparație a proprietăților de simetrie a orbitalelor atomului central și ale liganzilor la complecși octaedrici și tetraedrici rezultă din tabelul 92.

Tabelul 92.

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică

Orbitale			
Atom central	Liganzi	O_h	T_d
s		a_{1g}	a_1
p		t_{1u}	t_2
d		e_g+t_{2g}	$e+t_2$
f		$a_{2u}+t_{1u}+t_{2u}$	$a_2+t_1+t_2$
g		$a_{1g}+e_g+t_{1g}+t_{2g}$	$a_1+e+t_1+t_2$
h		$e_u+2t_{1u}+t_{2u}$	$e+t_1+2t_2$
i		$a_{1g}+a_{2g}+e_g+t_{1g}+2t_{2g}$	$a_1+a_2+e+t_1+2t_2$
	σ	$a_{1g}+e_g+t_{1u}$	a_1+t_2
	π	$t_{1u}+t_{1g}+t_{2u}+t_{2g}$	$e+t_2+t_1$

Calculul integralelor de suprapunere grupale. Pentru a exemplifica, se calculează integrala $G_{T_2}(d, \sigma_s)$. Modul în care se transformă integrala $S(d_{yz}, s)$ sub acțiunea operațiilor de simetrie, se observă în figura 67.

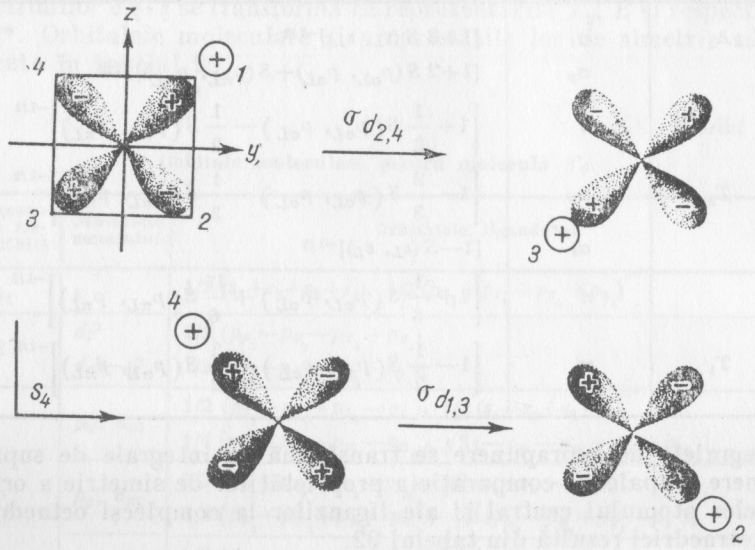


Fig. 67 Transformarea integralei $S(d_{yz}, s)$ sub acțiunea unor operații de simetrie.

Pe baza acestor rezultate se poate scrie:

$$S(d_{yz}, s_1) = S(d_{yz}, s_3) = -S(d_{yz}, s_4) = -S(d_{ys}, s_2). \quad (6.149)$$

Ținînd seama de aceste relații, integrala $G_{T_2}(d, \sigma_s)$ devine:

$$G_T(d, \sigma_s) = \int d_{yz} \frac{(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)}{2\,[1 - S(s, s)]^{1/2}}\, d\tau = \frac{1}{2\,[1 - S(s, s)]^{1/2}} [S(d_{yz}, s_1) -$$

$$- S(d_{yz}, s_2) + S(d_{yz}, s_3) - S(d_{yz}, s_4)] = \frac{1}{2\,[1 - S(s, s)]^{1/2}} [4S(d_{yz}, s_1)] =$$

$$= \frac{2S(d_{yz}, s_1)}{[1 - S(s, s)]^{1/2}}. \quad (6.150)$$

Spre a putea rezolva integrala $S(d_{yz}, s_1)$ este necesar să se exprime orbitala d_{yz} într-un nou sistem de coordonate: x', y', z' cu

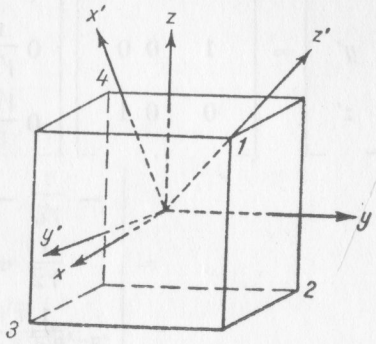


Fig. 68 Transformarea sistemului de coordonate pentru evaluarea unei integrale de suprapunere ((Sd_{yz}, s)).

axa z' care să coincidă cu axa z_1 a atomului 1 și x' paralelă la axa x_1 și y' paralelă la axa y_1. Aceste axe se observă în figura 68. Sistemul nou de coordonate x', y', z' se leagă de sistemul vechi x, y, z, de coordonate prin unghiurile lui E u l e r: *

$$\Phi = -\frac{\pi}{4}, \theta = -\left(\frac{\pi}{2} - b\right),$$

unde $\operatorname{tg} b = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\sin b = \frac{1}{\sqrt{3}}$ și $\cos b = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ și $\psi = -\frac{\pi}{2}$.

Relațiile între coordonatele vechi și noi se pot scrie:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi & 0 \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

* C. J. B a l l h a u s e n. *Introduction to Ligand Field Theory.* Mc Graw-Hill, New-York 1962, 54.

sau

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{6}}{3} \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}.$$

În cele ce urmează se ţine seamă de relaţiile din tabelul 93. Orbitala d_{yz} devine:

$$d_{yz} = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{yz}{r^2} = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{\left(-\frac{1}{\sqrt{6}}x' - \frac{1}{\sqrt{2}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z'\right)\left(\frac{\sqrt{6}}{3}x' + \frac{1}{\sqrt{3}}z'\right)}{r^2} =$$

$$= \frac{2\sqrt{3}}{3}\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{z'^2 - x'^2}{r^2} + \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\sqrt{2}}{6}\frac{x'z'}{r^2} - \frac{\sqrt{3}}{3}\frac{x'y'}{r^2} - \frac{\sqrt{6}}{6}\frac{y'z'}{r^2}\right) =$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{3} d_{z'^2} + \frac{\sqrt{2}}{6} d_{x'z'} - \frac{\sqrt{6}}{6} d_{y'z'} - \frac{1}{3} d_{x'^2-y'^2} - \frac{\sqrt{3}}{3} d_{x'y'}.$$

Se observă că d_{yz} în noile coordonate este normată:

$$\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{1}{6} + \frac{1}{9} + \frac{1}{3} = 1.$$

Deoarece axa z' coincide cu distanţa internucleară, orbitala d_{yz} se scindează în componente care sînt tipuri de legături σ, π sau δ în raport cu axa internucleară, iar orbitala s, este de fapt o legătură σ în raport cu această axă. În consecinţă se poate scrie

$$S(d_{yz}, s_1) = \int d_{yz}\, s\, d\tau = \frac{\sqrt{3}}{3}\int d_{z'^2}\, s_1\, d\tau + \frac{\sqrt{2}}{6}\int d_{x'z'}\, s_1\, d\tau -$$

$$- \frac{\sqrt{6}}{6}\int d_{y'z'}\, s_1\, d\tau - \frac{1}{3}\int d_{x'^2-y'^2}\, s_1\, d\tau - \frac{\sqrt{3}}{3}\int d_{x'y'}\, s_1\, d\tau =$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{3} S(d_{z'^2}, s_1) + 0 + 0 + 0 + 0 = \frac{\sqrt{3}}{3} S(d_\sigma, s).$$

Tabelul 93

Expresii ale orbitalelor d

$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{xz}{r^2} = d_{xz}$
$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{yz}{r^2} = d_{yz}$
$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{xy}{r^2} = d_{xy}$
$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{3z^2-r^2}{r^2}\right) = d_{z^2}$
$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{x^2-y^2}{r^2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{3} d_{z^2-y^2}$
$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{y^2-z^2}{r^2}\right) = -\frac{1}{2} d_{z^2} - \frac{\sqrt{3}}{6} d_{z^2-y^2}$
$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{z^2-x^2}{r^2}\right) = \frac{1}{2} d_{z^2} - \frac{\sqrt{3}}{6} d_{z^2-y^2}$

În concluzie:

$$G_T(d, \sigma_s) = \frac{2S(d_{yz}, s_1)}{[1 - S(s_L, s_L)]^{1/2}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{S(d_{\sigma_M}, s_L)}{[1 - S(s_L, s_L)]^{1/2}}. \qquad (6.151)$$

Integralele de suprapunere grupală pentru un complex de simetrie tetraedrică sînt date în tabelul 94.

Tabelul 94

Integrale de suprapunere grupală pentru un complex de simetrie T_d

A_1	$G_{A_1}(s, \sigma_s) = \frac{2S(s_M, s_L)}{[1 + 3S(s_L, s_L)]^{1/2}}.$
	$G_{A_1}(s, \sigma_p) = \frac{-2S(s_M, p_{\sigma L})}{[1 + 2S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L}) + S(p_{\pi L}, p_{\pi L})]^{1/2}}.$
	$G_{A_1}(\sigma_s, \sigma_p) = \frac{-\sqrt{6}\, S(s_L, p_{\sigma L})}{[1 + 3S(s_L, s_L)]^{1/2}\,[1 + 2S(p_{\sigma L}, p_{\sigma L}) + S(p_{\pi L}, p_{\pi L})]^{1/2}}.$

Tabelul 94 (continuare)

$$G_E(d,\pi)=\frac{2\sqrt{6}\,S(d_{\pi M},p_{\pi L})}{3\left[1+\frac{1}{2}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-\frac{1}{2}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}.$$

T_2

$$G_{T_2}(p,\sigma_p)=\frac{-2\sqrt{3}\,S(p_{\sigma M},p_{\sigma L})}{3\left[1-\frac{2}{3}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-\frac{1}{3}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}$$

$$G_{T_2}(p,d)=0.$$

$$G_{T_2}(p,\sigma_s)=\frac{2\sqrt{3}\,S(p_{\pi M},p_{\pi L})}{3\,[1-S(s_L,s_L)]^{1/2}}.$$

$$G_{T_2}(p,\pi)=\frac{-2\sqrt{6}\,S(p_{\pi M},p_{\pi L})}{3\left[1+\frac{1}{6}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})+\frac{11}{6}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}$$

$$G_{T_2}(d,\sigma_p)=\frac{-2\sqrt{3}\,S(d_{\sigma M},p_{\sigma L})}{3\left[1-\frac{2}{3}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-\frac{1}{3}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}.$$

$$G_{T_2}(\sigma_p,\sigma_s)=\frac{\sqrt{6}\,S(p_{\sigma L},s_L)}{3\left[1-\frac{2}{3}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-\frac{1}{3}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}[1-S(s_L,s_L)]^{1/2}}$$

$$G_{T_2}(\sigma_p,\pi)=$$

$$=\frac{2\sqrt{2}\,S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-S(p_{\pi L},p_{\pi L})}{3\left[1-\frac{2}{3}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})-\frac{1}{3}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}\left[1+\frac{1}{6}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})+\frac{11}{6}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}.$$

$$G_{T_2}(d,\sigma_s)=\frac{2\sqrt{3}\,S(d_{\sigma M},s_L)}{3\,[1-S(s_L,s_L)]^{1/2}}.$$

$$G_{T_2}(d,\pi)=\frac{2\sqrt{2}\,S(d_{\pi M},p_{\pi L})}{3\left[1+\frac{1}{6}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})+\frac{11}{6}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}.$$

$$G_{T_2}(\sigma_s,\pi)=\frac{-2\sqrt{3}\,S(s_L,p_{\sigma L})}{3\,[1-S(s_L,s_L)]^{1/2}\left[1+\frac{1}{6}S(p_{\sigma L},p_{\sigma L})+\frac{11}{6}S(p_{\pi L},p_{\pi L})\right]^{1/2}}.$$

Calculul energiei. Energia aproximativă a orbitalelor moleculare se obține prin rezolvarea unor ecuații seculare de tip:

$$|H_{ij}-WG_{ij}|=0. \tag{6.152}$$

Există atîtea ecuații seculare cîte tipuri de orbitale există. Diagrama nivelelor energetice pentru un compus complex tetraedric este dată în figura 69.

Ordinea relativă a energiei orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric este mai puțin sigură decît a unui complex octaedric. Nivelul $1t_1$ este de nelegătură (non bonding = nb).

Aplicații. În cele ce urmează se va prezenta în amănunt calculul diagramei energetice a ionului MnO_4^- în teoria orbitalelor moleculare.

Orbitalele de valență ale manganului sînt $3d$, $4s$ și $4p$ iar ale oxigenului sînt $2s$ și $2p$. Pentru calcule sînt necesare funcțiile radiale ale manganului* și ale oxigenului**.

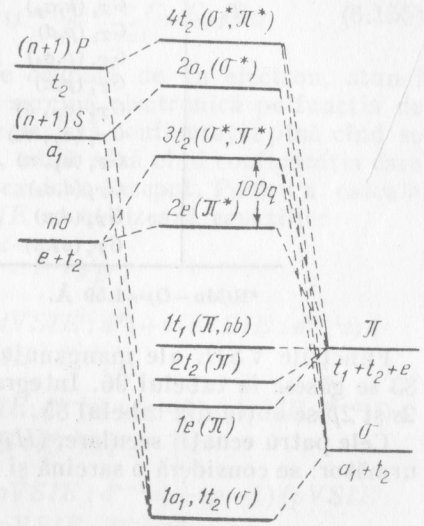


Fig. 69 Energia orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric.

Se observă din tabelul 90 al funcțiilor de bază că este necesar să se rezolve patru ecuații seculare. În primul rînd se calculează integralele de suprapunere grupale. Aceste integrale sînt date în tabelul 95. Integralele coulombiene ale manganului se obțin din valorile *VSIE* din tabelul 83. Valorile *VSIE* sînt funcții de sarcină și de configurația manganului. Ele se reprezintă ca o funcție pătratică de sarcina q a manganului:

$$VSIE=Aq^2+Bq+C. \tag{6.153}$$

* J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell și W. F. Edgell. J. Chem. Phys 36, 1057 (1962) și J. W. Richardson, R. R. Powell și W. C. Nieuwpoort. J. Chem. Phys. 38, 796 (1963).

** E. Clementi. J. Chem. Phys. 40 1944 (1964).

Tabelul 95

Integrale de suprapunere grupală pentru $[MnO_4^-]$*

E	$G_E(d,\pi)$	=	0,2601
A_1	$G_{A_1}(s,\sigma_s)$	=	0,6654
	$G_{A_1}(s,\sigma_p)$	=	—0,2191
	$G_{A_1}(\sigma_s,\sigma_p)$	=	—0,0807
T_2	$G_{T_2}(p,\sigma_p)$	=	0,1011
	$G_{T_2}(p,d)$	=	0,0000
	$G_{T_2}(p,\sigma_s)$	=	0,3443
	$G_{T_2}(p,\pi)$	=	—0,2407
	$G_{T_2}(\sigma_p,d)$	=	—0,1724
	$G_{T_2}(\sigma_p,\sigma_s)$	=	0,0303
	$G_{T_2}(\sigma_p,\pi)$	=	0,0464
	$G_{T_2}(d,\sigma_s)$	=	0,2434
	$G_{T_2}(d,\pi)$	=	0,1495
	$G_{T_2}(\sigma_s,\pi)$	=	—0,0412

*R(Mn—O)=1.59 Å.

Funcţiile *VSIE* ale manganului calculate din datele tabelului 83 se găsesc în tabelul 96. Integralele coulombiene ale oxigenului $2s$ şi $2p$ se obţin din tabelul 85.

Cele patru ecuaţii seculare, $(H_{ij}-WG_{ij})=0$, se rezolvă în modul următor: se consideră o sarcină şi o configuraţie pentru metal şi se

Tabelul 96

Funcţii *VSIE* pentru mangan*

VSIE	Configuraţie iniţială	*A*	*B*	*C*
d	d^n	14,1	80,8	38,6
d	$d^{n-1}s$	5,5	105,0	64,1
d	$d^{n-1}p$	5,5	106,0	74,3
s	$d^{n-1}s$	7,6	60,9	55,3
s	$d^{n-2}s^2$	7,6	70,3	65,9
s	$d^{n-2}sp$	7,6	63,8	78,3
p	$d^{n-1}p$	7,2	49,3	29,2
p	$d^{n-2}p^2$	7,2	55,2	38,8
p	$d^{n-2}sp$	7,2	55,2	39,4

*$VSIE=Aq^2+Bq+C$; energii în 1 000 cm^{-1}.

calculează H_{ii}. Termenii H_{ii} pentru funcţiile de bază ale ligandului rămîn constanţi. Pentru fiecare orbitală moleculară calculată se face o analiză Mulliken de populare în care fiecare suprapunere de populare se împarte între cele două funcţii de bază implicate*

$$\psi_n=\sum_i C_{ni}\psi_i \tag{6.154}$$

$$POP_{ni}=\sum_j C_{ni}C_{nj}G_{ij}=C_{ni}^2+\sum_{j\neq i}C_{ni}C_{nj}G_{ij} \tag{6.155}$$

Dacă orbitala moleculară este ocupată de un electron, atunci POP_{ni} reprezintă fracţiunea de sarcină electronică pe funcţia de bază i. În calculele următoare se variază configuraţia pînă cînd se obţine un rezultat selfconsistent, adică pînă cînd configuraţia care rezultă din calcul este egală cu cea de la început. Pentru a calcula integralele H'_{ii} din curbele *VSIE* se utilizează ecuaţiile:

Sarcină pe mangan: $q=z-d-s-p$.

Configuraţia manganului: $d^{(z-s-p-q)}s^sp^p$.

$$-H'_{dd}=(dVSIE)=(1-s-p)\,(dVSIE:d^n)+s\,(dVSIE:d^{n-1}s)+$$
$$+p\,(dVSIE:d^{n-1}p),$$

$$-H'_{ss}=(sVSIE)=(2-s-p)\,(sVSIE:d^{n-1}s)+(s-1)\,(sVSIE:d^{n-2}s^2)+$$
$$+p\,(sVSIE:d^{n-1}sp)$$

$$-H'_{pp}=(pVSIE)=(2-s-p)\,(pVSIE:d^{n-1}p)+(p-1)\,(pVSIE:$$
$$:d^{n-2}p^2)+s\,(pVSIE:d^{n-2}sp).$$

Sarcina selfconsistentă este $q=0{,}6568$ şi valorile configuraţiei sînt: $s=0{,}1817$ şi $p=0{,}3436$. Valorile finale H'_{ii} în mii de cm^{-1} sînt date în tabelul 97. Aceste integrale se corectează ţinînd seama de suprapunerea liganzilor conform relaţiei:

$$H_{ii}=a\,H'_{ii}. \tag{6.156}$$

Coeficienţii a de corecţie sînt daţi în tabelul 98.

Integralele de schimb H_{ij} se calculează folosind aproximaţia Wolfsberg-Helmholtz**:

$$H_{ij}=FG_{ij}\frac{(H'_{ii}+H'_{jj})}{2}, \tag{6.157}$$

* R. S. Mulliken. J. Chem. Phys. *23*, 1833 (1955).

** M. Wolfsberg, L. Helmholtz. J. Chem. Phys. *20*, 837 (1952).

Tabelul 97

Integrale coulombiene

Atom	H_{ii}	Valoarea
Mn	H_{dd}	—121,28
	H_{ss}	—93,41
	H_{pp}	—58,40
O	H_{ss}	—260,8
	H_{pp}	—101,7

unde F este aproximativ doi, sau aproximația Ballhausen-Gray *:

$$H_{ij} = -2\,G_{ij}\,(H^{i}_{i}\,H^{j}_{jj})^{1/2} \qquad (6.158)$$

Tabelul 98

Factori de corecție a

Γ	ψ	a	Γ	ψ	a
E	d	1,0000	T_2	p	1,0000
	π	1,0239		σ_p	0,95271
				d	1,0000
A_1	s	1,0000		σ_s	0,98269
	σ_s	1,0485		π	1,0322
	σ_p	1,1193	T_1	π	0,94785

Cele patru ecuații seculare se rezolvă pentru a obține orbitalele moleculare. Aceste orbitale moleculare sînt date în tabelul 99. Sarcina luată în calcul și rezultată este 0,6568. Configurația luată în calcul și obținută este $d^{5,8178}\,s^{0,1817}\,p^{0,3436}$. Pe baza rezultatelor obținute se poate trasa diagrama nivelelor energetice ale ionului tetraedric MnO_4^- (figura 70). Valorile proprii obținute arată că este vorba de 11 nivele energetice. Acestea vor fi ocupate de electronii la dispoziție în ordinea scăderii stabilității lor. Se observă că starea fundamentală are următoarea configurație: $(3t_2)^6(t_1)^6$. Aceasta corespunde unui $^1A_1$.

* C. J. Ballhausen și H. B. Gray. Inorg. Chem. *1*, 111 (1962).

Tabelul 99

Orbitale moleculare ale MnO_4^-

Γ	Valori proprii	Vectori proprii				
		s	σ_s	σ_p		
a_1	128,75	1,37	—0,98	0,25		
	—112,11	—0,03	0,13	1,00		
	—276,54	0,12	0,92	—0,01		
		d	π			
e	— 72,98	—0,72	0,90			
	—136,56	0,74	0,51			
		p	σ_p	d	σ_s	π
t_2	— 18,83	1,08	—0,06	0,24	—0,42	0,27
	— 49,29	—0,14	0,67	0,80	—0,30	—0,58
	—105,65	0,02	—0,69	0,13	—0,07	—0,67
	—126,26	—0,17	—0,35	0,63	—0,17	0,49
	—260,45	0,03	—0,02	—0,16	—0,96	0,03
		π				
t_1	— 96,40	1,00				

Spectrul de absorbție al permanganatului de potasiu în soluție apoasă prezintă benzi la 18 300 cm^{-1}, 32 200 cm^{-1} și 44 000 cm^{-1}. Comparația datelor experimentale cu prevederile diagramei calculate se poate vedea din tabelul 100*.

Calculul valorilor dVSIE. Se utilizează relația:

$$dVSIE = Aq^2 + Bq + C = 14{,}1(0{,}6568)^2 + 80{,}8 \cdot 0{,}6568 + 38{,}6 =$$

$$= 6{,}08 + 53{,}06 + 38{,}6 = 97{,}74.$$

* A. Viste și H. B. Gray. Inorg. Chem. *3*, 1113 (1964).

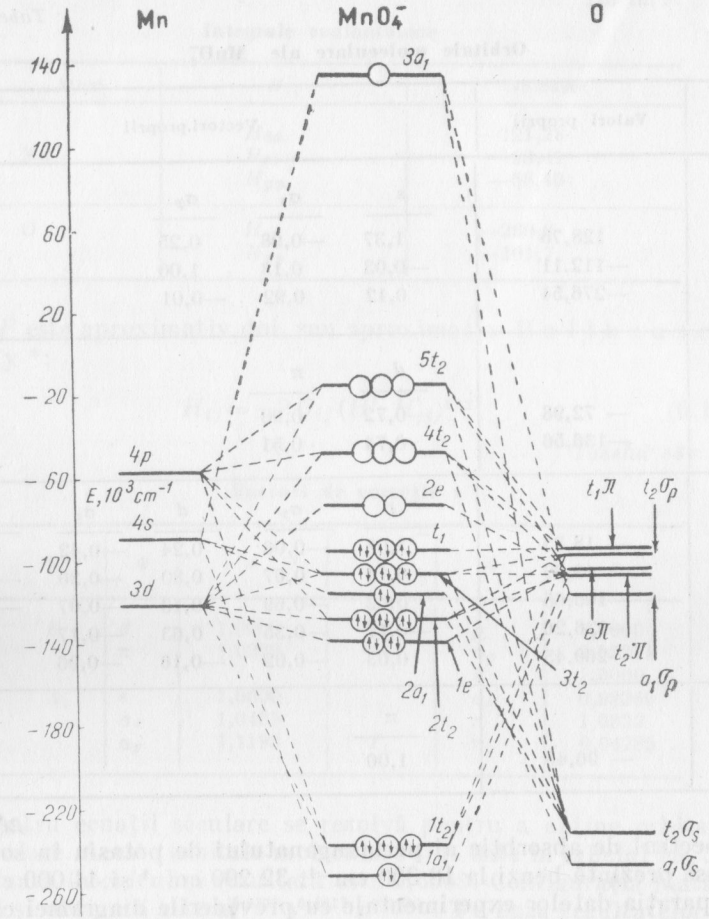


Fig. 70 Diagrama nivelelor energetice ale ionului MnO_4^-.

Celelalte valori sînt:

$$s\ VSIE = 135{,}43 \text{ și } p\ VSIE = 146{,}29.$$

Calculul integralelor coulombiene H'_{ii}. Prin aplicarea formulei:

$$(dVSIE) = -H'_{dd} = (1-s-p)\ (dVSIE : d^n) + s\ (dVSIE : d^{n-1}s) + p\ (dVSIE : d^{n-1}p),$$

Tabelul 100

Compararea energiilor de tranziție în ionul MnO_4^- calculate și observate

Maxime cm^{-1}	f	Atribuție	Energie calculată cm^{-1}
(14 500)	slabă	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1(t_1 \rightarrow 2e)$	23 400
18 300	0,032	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 2e)$	23 400
(28 000)	umăr	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1(3t_2 \rightarrow 2e)$	32 700
32 200	0,070	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(3t_2 \rightarrow 2e)$	32 700
(44 000)	umăr	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 4t_2)$	47 100

se obține:

$$-H'_{dd} = (1-0{,}1817-0{,}3436)\ (97{,}74) + 0{,}1817(135{,}43) + +0{,}3436(146{,}29) = -121{,}28.$$

Celelalte valori obținute analog sînt $-H'_{ss} = -93{,}41$ și $-H'_{pp} = -58{,}40$.

Calculul integralelor de schimb. În scopul calculării integralelor de schimb se utilizează formula:

$$H_{ij} = -2G_{ij}(H'_{ii}.H'_{jj})^{1/2}.$$

Pentru integrala $H_{d\pi}$ din ecuația corespunzătoare reprezentării E se obține:

$$H_{ij} = H_{d\pi} = -2 \cdot 0{,}2601(121{,}28 \cdot 104{,}13)^{1/2} = 57{,}77.$$

Rezolvarea unei ecuații seculare. Pentru reprezentarea E, ecuația seculară de gradul al doilea se obține prin rezolvarea determinantului secular:

$$\begin{vmatrix} d & -121{,}28-W & -57{,}77-0{,}2601W \\ \pi & -57{,}77-0{,}2601W & -104{,}13-W \end{vmatrix} = 0. \quad (6.159)$$

$$(-121,\ 28-W)\ (-104{,}13-W) - (-57{,}77-0{,}2601W)\ (-57{,}77- -0{,}2601W) = 0$$

$$0{,}9324W^2 + 195{,}37W + 9291{,}51 = 0. \quad (6.160)$$

Cele două rădăcini ale acestei ecuații sînt:

$$W_1 = -72{,}98, \qquad W_2 = -136{,}56.$$

6.5. COMBINAȚII COMPLEXE PLAN–PĂTRATE

Se cunosc o serie de combinații complexe plan-pătrate în special pentru ionii Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+} și Au^{3+}. S-au făcut multe încercări pentru a descrie scindarea orbitalelor *d* în cîmp de simetrie plan-pătrată*. Aranjarea unui ion într-un complex de simetrie plan pătrată se observă în figura 71. Modul în care se transformă orbitalele

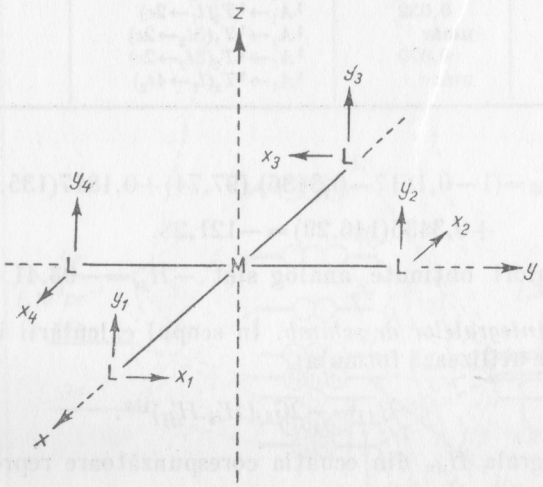


Fig. 71 Sistemul de coordonate pentru un complex plan pătrat.

metalului și ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{4h} se observă din tabelul 101.
Orbitalele moleculare au expresia:

$$\psi_{mol}=C_M\psi_{met}+C_L\psi_{lig}, \tag{1.161}$$

unde C_M și C_L sînt coeficienți care sînt supuși restricțiilor de ortogonalizare și normare. Orbitalele σ pure au expresia:

$$\psi[a_{1g}(\sigma)] = C_{M(1)}\psi[nd_{z^2}] + C_{M(2)}\psi[(n+1)s] + C_L\psi[1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)], \tag{6.162}$$

$$\psi[b_{1g}(\sigma)] = C_M\psi[nd_{x^2-y^2}] + C_L\psi[1/2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)]. \tag{6.163}$$

* R. F. Fenske, D. S. Martin, K. Ruedenberg. Inorg. Chem. 1, 441 (1962).
H. B. Gray, C. J. Ballhausen. J. Am. Chem. Soc. *85*, 260—265 (1963).

Tabelul 101

Transformarea orbitalelor metalului și liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie a grupului D_{4h}

Reprezentare	Orbitalele metalului	Orbitalele liganzilor
a_{1g}	d_{z^2}, s	$1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$
a_{2g}		$1/2(x_1+x_2+x_3+x_4)$
a_{2u}	p_z	$1/2(y_1+y_2+y_3+y_4)$
b_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	$1/2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$
b_{2g}	d_{xy}	$1/2(x_1-x_2+x_3-x_4)$
b_{2u}		$1/2(y_1-y_2+y_3-y_4)$
e_g	d_{yz}, d_{xz}	$1/\sqrt{2}(y_2-y_4)$; $1/\sqrt{2}(y_1-y_2)$
e_u	p_z, p_y	$1/\sqrt{2}(\sigma_1-\sigma_3)$; $1/\sqrt{2}(\sigma_2-\sigma_4)$
		$1/\sqrt{2}(x_2-x_4)$; $1/\sqrt{2}(x_1-x_3)$

Forma orbitalelor π depinde de faptul dacă liganzii nu au un sistem de orbitale π(Cl^-, Br^-, H_2O, NH_3)

(cazul I) și (cazul II) în care liganzii au un sistem de orbitale π (CN^-)

Liganzi fără orbitale. π. În acest caz orbitalele π pure, sînt:

$$\psi[a_{2g}(\pi)] = \psi[1/2(x_1+x_2+x_3+x_4)], \tag{6.164}$$

$$\psi[a_{2u}(\pi)] = C_M\psi[(n+1)p_z]+C_L\psi[1/2(y_1+y_2+y_3+y_4)], \tag{6.165}$$

$$\psi[b_{2g}(\pi)] = C_M\psi[(nd)_{xy}]+C_L\psi[1/2(x_1-x_2+x_3-x_4)], \tag{6.166}$$

$$\psi[b_{2u}(\pi)] = \psi[1/2(y_1-y_2+y_3-y_4)], \tag{6.167}$$

$$\psi_I[e_g(\pi)] = C_M\psi[nd_{xz}]+C_L\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_1-y_3)\right]. \tag{6.168}$$

$$\psi_{II}[e_g(\pi)] = C_M\psi[nd_{yz}]+C_L\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_2-y_4)\right]. \tag{6.169}$$

Orbitalele mixte σ și π sînt:

$$\psi_I[e_u(\sigma,\pi)] = C_M\psi[(n+1)p_z] + C_{L(1)}\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)\right] + C_{L(2)}\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_2-x_4)\right]. \tag{6.170}$$

$$\psi_{II}\,[e_u(\sigma,\,\pi)] = C_M\psi[(n+1)p_y] + C_{L(1)}\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)\right] +$$

$$+C_{L(2)}\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1-x_3)\right]. \qquad (6.171)$$

Liganzi cu orbitale π. În cazul în care liganzii posedă orbitale π se obțin următoarele orbitale moleculare π, pure:

$$\psi\,[a_{2g}(\pi^b)] = \psi\,[1/2(x_1^b+x_2^b+x_3^b+x_4^b)], \qquad (6.172)$$

$$\psi\,[a_{2g}(\pi^*)] = \psi\,[1/2(x_1^*+x_2^*+x_3^*+x_4^*)], \qquad (6.173)$$

$$\psi\,[a_{2u}(\pi)] = C_M\psi\,[(n+1)p_z] + C_{L(1)}\psi\,[1/2(y_1^b+y_2^b+y_3^b+y_4^b)] +$$
$$+C_{L(2)}\psi\,[1/2(y_1^*+y_2^*+y_3^*+y_4^*)], \qquad (6.174)$$

$$\psi\,[b_{2g}(\pi)] = C_M\psi\,[(nd_{xy})] + C_{L(1)}\psi\,[1/2(x_1^b-x_2^b+x_3^b-x_4^b)] +$$
$$+C_{L(2)}\psi[1/2(x_1^*-x_2^*+x_3^*-x_4^*)], \qquad (6.175)$$

$$\psi[b_{2u}(\pi^b) = \psi[1/2(y_1^b-y_2^b+y_3^b-y_4^b)], \qquad (6.176)$$

$$\psi[b_{2u}(\pi^*)] = \psi[1/2(y_1^*-y_2^*+y_3^*-y_4^*)], \qquad (6.177)$$

$$\psi_I[e_g(\pi)] = C_M\,\psi\,[(nd_{xz})] + C_{L(1)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^b-y_3^b)\right] + C_{L(2)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^*-y_3^*)\right], \qquad (6.178)$$

$$\psi_{II}\,[e_g(\pi)] = C_M\,\psi\,[(nd_{yz}] + C_{L(1)}\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^b-y_4^b)\right] + C_{L(2)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^*-y_4^*)\right]. \qquad (6.179)$$

Orbitalele σ și π mixte sînt în acest caz:

$$\psi_I\,[e_u(\sigma,\,\pi)] = C_M\psi\,[(n+1)p_x] + C_{L(1)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)\right] +$$

$$+C_{L(2)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_2^b-x_4^b)\right] + C_{L(3)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_2^*-x_4^*)\right], \qquad (6.180)$$

$$\psi_{II}\,[e_u(\sigma,\,\pi)] = C_M\psi\,[(n+1)p_y] + C_{L(1)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)\right] +$$

$$+C_{L(2)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^b-x_3^b\right] + C_{L(3)}\,\psi\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^*-x_3^*\right]. \qquad (6.181)$$

Diagrama nivelelor energetice pentru primul caz este dată în figura 72 și pentru al doilea caz în figura 73.

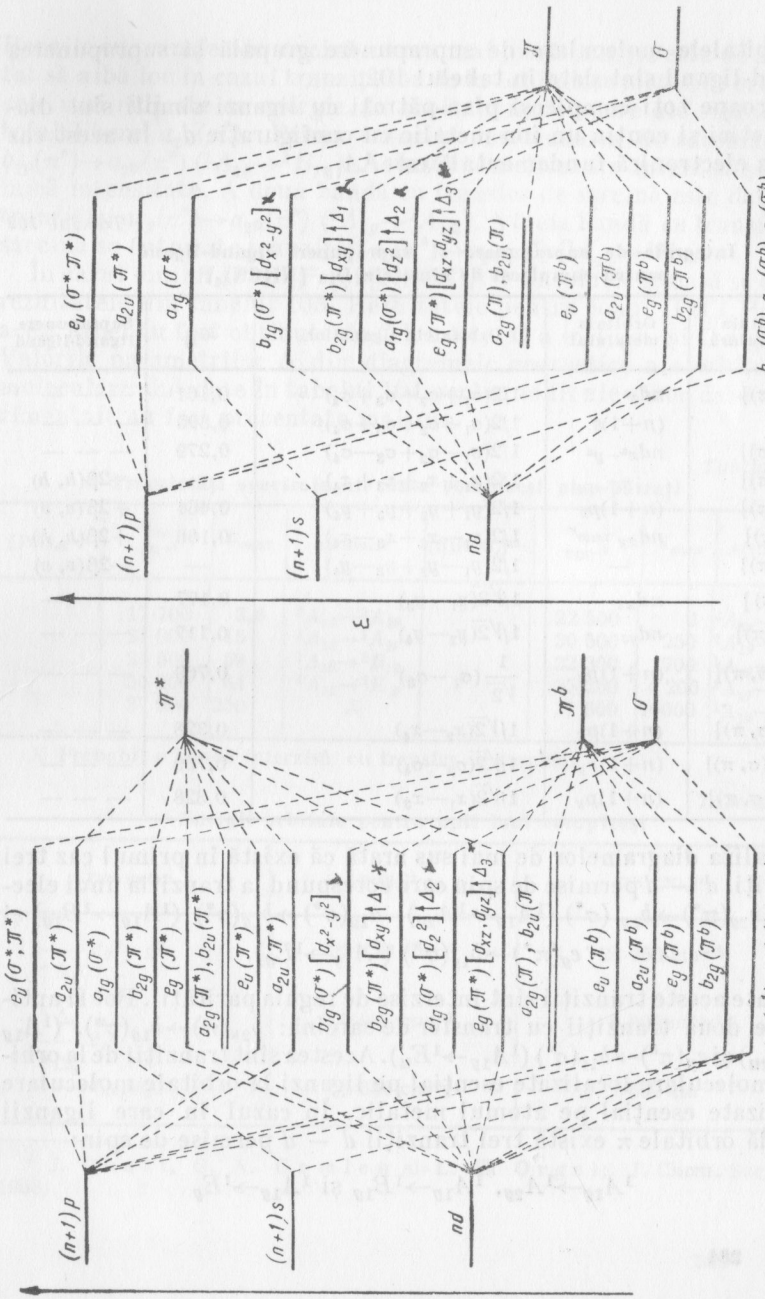


Fig. 72 Energia orbitalelor moleculare ale complecșilor cu configurație plan-pătrată și liganzi fără orbitale π.

Fig. 73 Energia orbitalelor moleculare ale complecșilor cu configurație plan-pătrată și liganzi cu orbitale π.

Orbitalele moleculare de suprapunere grupală și suprapunerea ligand-ligand sînt date în tabelul 102.

Aproape toți complecși plan-pătrați cu liganzi simpli sînt diamagnetici și conțin un ion metalic cu configurație d . În acest caz starea electronică fundamentală este $^1A_{1g}$.

Tabelul 102

Integrale de suprapunere și suprapuneri ligand-ligand pentru complecși de simetrie D_{4h} $[Ni(CN)_4]^{2-}$

Orbitala moleculară	Orbitala metalului	Orbitalele liganzilor	G_{ij}	Suprapunere ligand-ligand
$\psi[a_{1g}(\sigma)]$	nd_{z^2}	$1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	0,161	— — —
	$(n+1)s$	$1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	0,895	— — —
$\psi[b_{1g}(\sigma)]$	$nd_{x^2-y^2}$	$1/2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$	0,279	— — —
$\psi[a_{2g}(\pi)]$	—	$1/2(x_1+x_2+x_3+x_4)$	—	$-2\beta(h, h)$
$\psi[a_{2u}(\pi)]$	$(n+1)p_z$	$1/2(y_1+y_2+y_3+y_4)$	0,464	$+2\beta(v, v)$
$\psi[b_{2g}(\pi)]$	nd_{xy}	$1/2(x_1-x_2+x_3-x_4)$	0,166	$+2\beta(h, h)$
$\psi[b_{2u}(\pi)]$	—	$1/2(y_1-y_2+y_3-y_4)$	—	$-2\beta(v, v)$
$\psi_I[e_g(\pi)]$	nd_{xz}	$1/\sqrt{2}(y_1-y_3)$	0,177	— — —
$\psi_{II}[e_g(\pi)]$	nd_{yz}	$1/\sqrt{2}(y_2-y_4)$	0,117	— — —
$\psi_I[e_u(\sigma, \pi)]$	$(n+1)p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	0,769	— — —
$\psi_I[e_u(\sigma, \pi)]$	$(n+1)p_x$	$1/\sqrt{2}(x_2-x_4)$	0,328	— — —
$\psi_{II}[e_u(\sigma, \pi)]$	$(n+1)p_y$	$1/\sqrt{2}(\sigma_2-\sigma_4)$	0,769	— — —
$\psi_{II}[e_u(\sigma, \pi)]$	$(n+1)p_y$	$1/\sqrt{2}(x_1-x_3)$	0,328	— — —

Analiza diagramelor de mai sus arată că există în primul caz trei tranziții d — d permise de spin care corespund la tranziția unui electron: $b_{2g}(\pi^*)\rightarrow b_{1g}$ (σ^*) $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g})$, $a_{1g}(\sigma^*)\rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$ $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1g})$ și

$$e_g(\pi^*)\rightarrow b_{1g}(\sigma^*)\ (^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_g).$$

Toate aceste tranziții sînt interzise de regula parității. Pot fi anticipate două tranziții cu transfer de sarcină: $b_{2u}(\pi)\rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$, $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2u})$ și $e_u(\pi^b)\rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$ $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_u)$. Acestea sînt tranziții de la orbitale moleculare localizate esențial pe liganzi la orbitale moleculare localizate esențial pe atomul metalic. În cazul în care liganzii posedă orbitale π există trei tranziții d — d permise de spin:

$$^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g},\ ^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1g} \text{ și } {}^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_g$$

Benzile cu transfer de sarcină cu cea mai joasă energie este de așteptat să aibă loc în cazul tranzițiilor de la orbitalele metalice ocupate cele mai ridicate ca energie, la orbitale moleculare ale ligandului total libere $a_{2u}(\pi^*)$. Prima tranziție cu transfer de sarcină este $b_{2g}(\pi^*)\rightarrow a_{2u}(\pi^*)$ $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1u})$. Această tranziție este interzisă și are o mică intensitate. A doua bandă cu transfer de sarcină este datorită tranziției $a_{1g}(\sigma^*)\rightarrow a_{2u}(\pi^*)$ $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2u})$. A treia bandă cu transfer de sarcină se datorește tranziției $e_g(\pi^*)\rightarrow a_{2u}(\pi^*)$ $(^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_u)$.

În cazul ionilor $[PtCl_4]^{2-}$ și $[Ni(CN)_4]^{2-}$ în soluție apoasă se obțin rezultatele din tabelul 103. Rezultatele pentru ionul $[PtCl_4]^{2-}$ din acest tabel au fost obținute de C h a t t, G a m l e n și O r g e l*. Valorile parametrilor Δ din diagramele energetice ale orbitalelor moleculare sînt date în tabelul 104 pentru ionii ale căror date experimentale au fost prezentate mai sus.

Tabelul 103

Proprietăți spectrale ale unor complecși plan-pătrați

$[PtCl_4]^{2-}$	ν_{max} cm^{-1}	E_{max}	Atribuire	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	ν_{max} cm^{-1}	E_{max}	Atribuire
	17 700	2,6	$^1A_{1g}\rightarrow{}^3A_{2g}$		22 500	2	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$
	21 000	15	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$		30 500	250	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1g}$
	25 500	59	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1g}$		32 300	700	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1u}$
	30 200	64	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_g$		35 200	4 200	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2u}$
	37 900	250	X		37 600	10000	$^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_u$

X Probabil o bandă interzisă cu transfer de sarcină.

Tabelul 104

Energii orbitale pentru unii ioni complecși

Parametru	$[PtCl_4]^{2-}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
—— $d_{x^2-y^2}$	23 450 cm^{-1}	24 950 cm^{-1}
$\uparrow\Delta_1$		
—— d_{xy}	9 900 cm^{-1}	9 900 cm^{-1}
$\uparrow\Delta_2$		
—— d_{z^2}		
$\uparrow\Delta_3$		
—— d_{xz}, d_{yz}	4 350 cm^{-1}	650 cm^{-1}

* J. C h a t t, G. A. G a m l e n și L. E. O r g e l; J. Chem. Soc. 486 (1958).

Termenul de „compuși sandwich" se aplică la compuși de tipul $(C_nH_n)_2M$. Atomul metalic se găsește prins „în sandwich" între cele două carbocicluri paralele.

În cele ce urmează se va prezenta, mai amănunțit, studiul ferocenului din punct de vedere al teoriei orbitalelor moleculare.

Insuficiența concepțiilor referitoare la legăturile bielectronice bicentrice și necesitatea orbitalelor moleculare policentrice, apare ca evidentă în cele ce urmează.

Ferocenul $(C_5H_5)_2Fe$. În ferocen $(C_5H_5)_2Fe$ atomul metalic se găsește la mijloc, de ambele părți se găsește cîte o moleculă organică de ciclopentadienil. Ferocenul este diamagnetic, deși ferul în stare fundamentală posedă patru electroni neîmperechiați. Datele referitoare la magnetism și alte date arată că în acest compus nu există ioni Fe^{2+}. Cei 10 electroni π ai ciclopentadienilului și cei opt electroni ai ferului, se mișcă într-un cîmp cu 11 centre pe nouă orbitale de legătură care cuprind întreaga moleculă.

Metoda (*LCAO*) constă în a construi combinațiile liniare ale tuturor orbitalelor $p\pi$ ale celor două cicluri C_5H_5 care aparțin la reprezentările ireductibile ale grupului D_{5d}. Simetria ferocenului corespunde unei antiprisme pentagonale, figura 74.

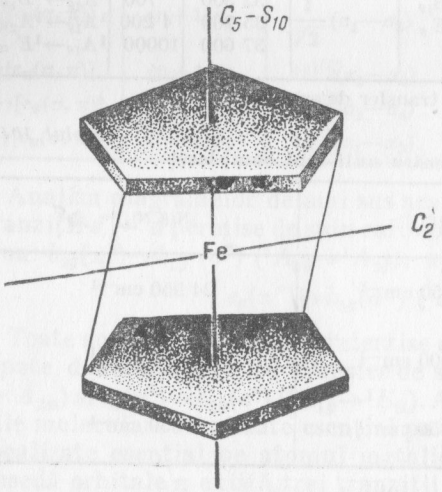


Fig. 74 Elemente de simetrie ale moleculei $(C_5H_5)_2Fe$.

Se observă că molecula are o axă C_5, perpendiculară pe cele două cicluri, o axă S_{10} coliniară cu C_5, un plan de refelxie σ_v. Există în plus cinci axe C_2 care trec prin atomul de fer și taie perpendicular dreptele ce pornesc de la un atom de carbon al unui ciclu și merg la alt atom de carbon cel mai apropiat, al celuilalt ciclu.

În consecință este vorba de grupul D. Se poate ușor

observa existența a cinci plane de simetrie verticale care trec printre axele C_2 adiacente. În consecință molecula $(C_5H_5)_2Fe$ aparține grupului D_{5d}.

În al doilea rînd este necesar să se combine orbitalele metalului și ale ciclului pentru a obține orbitalele moleculare ale moleculei.

Teoria simplă a combinațiilor liniare a orbitalelor atomice pentru un sistem C_5H_5 dă următoarele orbitale moleculare*

$$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{5}}(\varphi_0+\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4), \tag{6.182}$$

$$\psi(E_{1a})=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_0+\varphi_1\cos\omega+\varphi_2\cos 2\omega+\varphi_3\cos 2\omega+\varphi_4\cos\omega), \tag{6.183}$$

$$\psi(E_{1b})=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1\sin\omega+\varphi_2\sin 2\omega-\varphi_3\sin 2\omega-\varphi_4\sin\omega), \tag{6.184}$$

$$\psi(E_{2a})=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_0+\varphi_1\cos 2\omega+\varphi_2\cos\omega+\varphi_3\cos\omega+\varphi_4\cos 2\omega), \tag{6.185}$$

$$\psi(E_{2b})=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1\sin 2\omega-\varphi_2\sin\omega+\varphi_3\sin\omega-\varphi_4\sin 2\omega), \tag{6.186}$$

unde $\omega=\frac{2\pi}{5}$.

Coeficienții acestor combinații liniare se pot observa ușor ținînd seamă că aceștia sînt tocmai caracterele reprezentărilor ireductibile respective ale grupului D_{5h}.

Ansamblul celor zece orbitale moleculare formate de două cicluri analoge care au aceiași orientare în molecula ferocenului cuprind următoarele reprezentări ale grupului D_{5d}:

$$\Gamma_\pi=A_{1g}+A_{2g}+E_{1g}+E_{1u}+E_{2g}+E_{2u}. \tag{6.187}$$

Cele zece orbitale $p\pi$ ale celor două cicluri se comporta sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{5d} (Tabelul 105) cum se arată în tabelul 106.

Se observă că pentru sistemul celor două cicluri avem nevoie de două orbitale A_1 una simetrică și alta antisimetrică, în raport cu

* F. A. Cotton. *Aplications de la théorie des groupes à la chimie* Dunod Paris 1968 (tr. din l. engleză).
H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball. *Quantum Chemistry* John Wiley and Sons, Inc., 1944 p. 254—255.

Tabelul 105

Reprezentările ireductibile şi caracterele grupului D_{5h}

D_{5h}	A_1'	A_2'	E_1'	E_2'	A_1''	A_2''	E_1''	E_2''
E	1	1	2	2	1	1	2	2
$2C_5$	1	1	2 cos 72°	2 cos 144°	1	1	2 cos 72°	2 cos 144°
$2C_5^2$	1	1	2 cos 144°	2 cos 72°	1	1	2 cos 144°	2 cos 72°
$5C_5$	1	—1	0	0	1	—1	0	0
σ_h	1	1	2	2	—1	—1	—2	—2
$2S_5$	1	1	2 cos 72°	2 cos 144°	—1	—1	—2 cos 72°	—2 cos 144°
$2S_5^3$	1	1	2 cos 144°	2 cos 72°	—1	—1	—2 cos 144°	—2 cos 72°
$5\sigma_v$	1	—1	0	0	—1	1	0	0

Orbitalele se transformă cum urmează: x^2+y^2 şi z^2 ca A_1', R_z ca A_2', x şi y ca E_1', x^2-y^2 şi xy ca A_1'', z ca A_2'', R_z, R_y, xz şi yz caE_1''

Tabelul 106

Comportarea orbitalelor $p\pi$ ale C_5H_5 sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{5h}

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
Γ_n	10	0	0	0	0	0	0	2

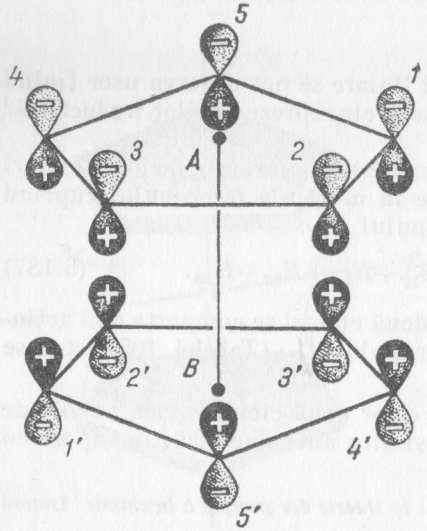


Fig. 75 Orbitalele $p\pi$, din bis-ciclopentapienil-metal.

centrul de inversie, de două orbitale E_1 una simetrică şi alta antisimetrică şi în sfîrşit de două orbitale E_2 una simetrică şi alta antisimetrică, în raport cu centrul de inversie. Este uşor să se scrie expresiile acestor orbitale, cunoscînd pe cele ale ciclului izolat. Pentru a le scrie se va ţine seama de modul de rotire a orbitalelor din figura 75. S-au ales direcţiile orbitalelor $p\pi$ astfel încît lobii lor pozitivi să fie toţi orientaţi către atomul metalic. În acest caz axa z pentru ciclul A este în direcţia opusă faţă de axa z a ciclului B.

Se observă din tabelul de caractere ale grupului D_{5h} că o orbitală A_{1g} trebuie să fie simetrică în raport cu centrul de inversie. Combinaţia liniară a celor două orbitale A ale celor două cicluri respectă condiţia de mai sus:

$$\psi(A_{1g})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(A)+\psi_B(A)]. \qquad (6.188)$$

În această expresie sînt indicate cu A şi B cele două cicluri. Orbitala A_{2u} trebuie să fie antisimetrică în raport cu centrul de inversie, Combinaţia liniară:

$$\psi(A_{2u})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(A)-\psi_B(A)], \qquad (6.189)$$

corespunde acestor proprietăţi. Pentru orbitalele E_1 şi E_2 trebuie găsite combinaţii liniare ale orbitalelor ciclurilor astfel încît să se obţină funcţii simetrice şi antisimetrice în raport cu centrul de inversie

$$\psi(E_{1g}a)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_1a)+\psi_B(E_1a)], \qquad (6.190)$$

$$\psi(E_{1g}b)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_1b)+\psi_B(E_1b)], \qquad (6.191)$$

$$\psi(E_{1u}a)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_1a)+\psi_B(E_1a)], \qquad (6.192)$$

$$\psi(E_{1u}b)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_1b)-\psi_B(E_1b)], \qquad (6.193)$$

$$\psi(E_{2g}a)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_2a)+\psi_B(E_2a)], \qquad (6.194)$$

$$\psi(E_{2g}b)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(E_2b)+\psi_B(E_2b)], \qquad (6.195)$$

$$\psi(E_{2u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\psi_A(E_2a) - \psi_B(E_2a)], \qquad (6.196)$$

$$\psi(E_{2u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\psi_A(E_2b) - \psi_B(E_2b)]. \qquad (6.197)$$

Proprietăţile de transformare ale orbitalelor $3d$, $4s$ şi $4p$ ale ferului sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{5d} arată că ele se transformă ca reprezentările ireductibile ale acestui grup, date în tabelul 107.

Există deci în total 19 orbitale ceea ce înseamnă a rezolva un determinant secular 19 ×19. În locul acestuia, din cauza proprietăţilor de simetrie, trebuie rezolvaţi determinanţii următori: un determinant 3 ×3 pentru orbitalele moleculare A_{1g}, doi determinanţi 2 ×2 pentru orbitalele moleculare E_{1g} cu aceleaşi rădăcini pentru cei doi determinanţi, doi determinanţi 2 ×2 pentru orbitalele moleculare E_{2g} cu aceleaşi rădăcini pentru cei doi determinanţi, un determinant 2 x 2 pentru orbitalele moleculare A_{2u} şi doi determinanţi pentru orbitalele moleculare E_{1u} cu aceleaşi rădăcini pentru cei doi determinanţi.

Tabelul 107

Transformarea orbitalelor metalului

Reprezentări ireductibile	Funcţii
A_{1g}	$4s$, $3d_{z^2}$
E_{1g}	$3d_{xz}$, $3d_{yz}$
E_{2g}	$3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$
A_{2u}	$4p_z$
E_{1u}	$4p_x$, $4p_y$

Orbitalele moleculare E_{2u} ale ciclurilor sînt orbitale moleculare ale moleculei. deoarece nu există orbitale metalice de tip E_{2u} cu care orbitalele E_{2u} ale ciclurilor să interacţioneze. Diagrama nivelelor energetice aproximative după calculele lui Schustrovich şi Dyatkina* este dată în figura 76. Cei zece electroni ai celor două cicluri plus cei opt electroni ai atomului de fier se plasează în cele mai joase orbitale moleculare.

Proprietăţile magnetice ale complecşilor cu ciclopentadienilul se pot observa din tabelul 108 şi se explică pe baza unei diagrame energetice a orbitalelor moleculare.

Starea de valenţă a ferului nu coincide cu starea fundamentală a acestui atom. Stabilitatea ferocenului este mult influenţată de

* E. M. Schustorovich şi M. E. Dyatkina. Doklady Akad. Nauk. U.R.S.S. *128*, 1234 (1959).

energia de excitare a ferului pînă la starea de valenţă necesară. Acest fapt explică de ce ferocenul este mult mai stabil, decît de exemplu dibenzen-cromul. Energia de excitare a ferului la starea de valenţă necesară a ferului este mult mai mică decît a cromului.

Cele de mai sus se pot extinde cu unele precauţii la ceilalţi compuşi de tip sandwich.

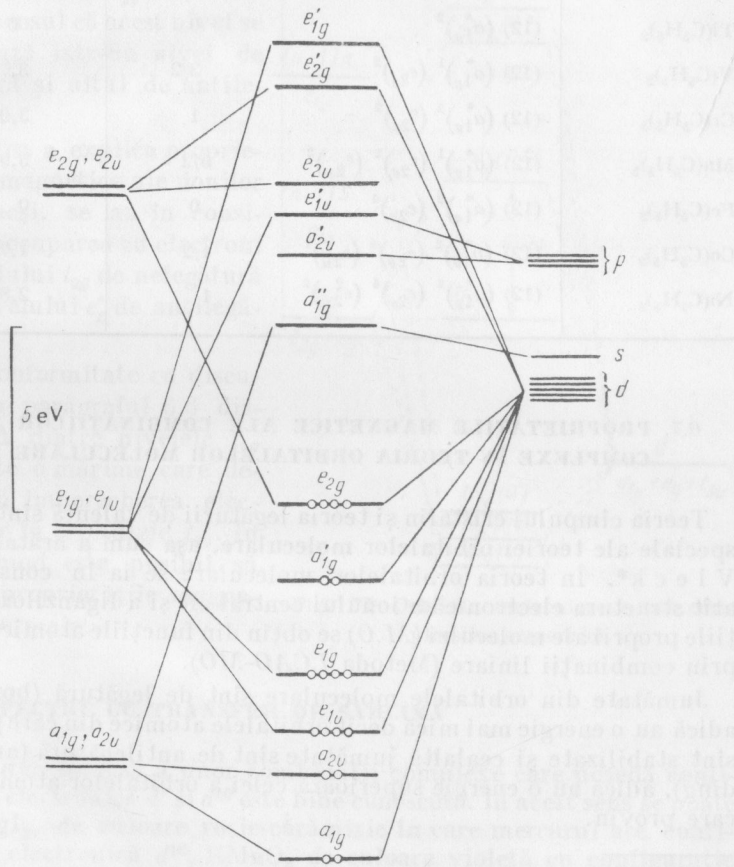


Fig. 76 Diagrama nivelelor energetice în ferocen.

Tabelul 108

Proprietăţi magnetice ale complecşilor cu ciclopentadienil

Compus	Configuraţie electronică	Spin total, S	Magnetoni Bohr, μ_B
$Ti(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^2$	0	0
$V(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^1\ (e_{2g})^2$	3/2	3,78
$Cr(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^2\ (e_{2g})^2$	1	3,02
$Mn(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^1\ (e_{2g})^2\ (e_{2u})^2$	5/2	5,9
$Fe(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^2\ (e_{2g})^4$	0	0
$Co(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^2\ (e_{2g})^4\ (e_{2u})^1$	1/2	1,76
$Ni(C_5H_5)_2$	(12) $(a^*_{1g})^2\ (e_{2g})^4\ (e^2_{2u})^2$	1	2,86

6.7. PROPRIETĂŢILE MAGNETICE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE ÎN TEORIA ORBITALELOR MOLECULARE

Teoria cîmpului cristalin şi teoria legăturii de valenţă sînt cazuri speciale ale teoriei orbitalelor moleculare, aşa cum a arătat V a n V l e c k*. În teoria orbitalelor moleculare se ia în considerare atît structura electronică a ionului central cît şi a liganzilor. Funcţiile proprii ale moleculei ($M.O$) se obţin din funcţiile atomice ($A.O$) prin combinaţii liniare (Metoda *LCAO-MO*).

Jumătate din orbitalele moleculare sînt de legătură (bonding), adică au o energie mai mică decît orbitalele atomice din care provin, sînt stabilizate şi cealaltă jumătate sînt de antilegătură (antibonding), adică au o energie superioară celei a orbitalelor atomice din care provin.

* J. H. v a n V l e c k. J. Chem. Phys *3* (1935), 803; 807; Phys Rev. *41* (1932), 208.

Acest sistem electronic se ocupă cu electroni începînd de la nivelele cu energia cea mai scăzută. Conform principiului lui P a u l i fiecare stare poate fi ocupată cu maximum doi electroni cu spin antiparalel.

O diagramă schematică pentru un compus octaedric în care se consideră numai legăturile σ se observă în figura 77. Prin luarea în considerare a legăturilor π, poziţia nivelului t_{2g} se schimbă în sensul că acest nivel se scindează într-un nivel de legătură şi altul de antilegătură.

Pentru a explica proprietăţile magnetice ale ionilor complecşi, se iau în considerare ocuparea cu electroni a nivelului t_{2g} de nelegătură şi a nivelului e^*_g de antilegătură.

În conformitate cu discuţia din paragraful 6.3 distanţa Δ dintre nivelele t_{2g} şi e^*_g este o mărime care determină împerecherea electronilor în orbitalele t_{2g}. În acest mod este posibil să apară proprietăţile magnetice anormale.

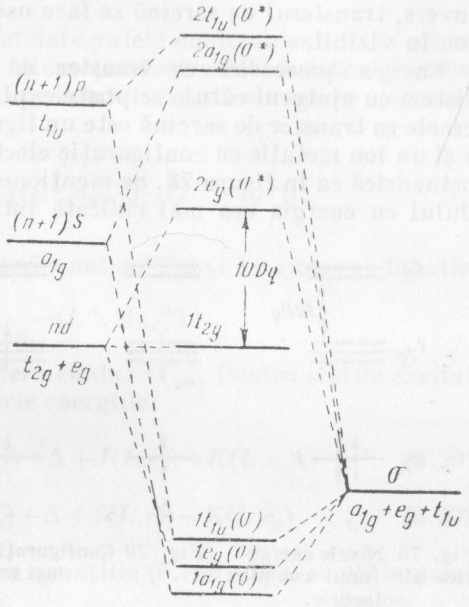


Fig. 77 Orbitale moleculare σ ale complecşilor octaedrici.

6.8. SPECTRE CU TRANSFER DE SARCINĂ

Culoarea intensă a unor combinaţii complexe care posedă configuraţie electronică d° şi d^{10} este bine cunoscută. În acest sens se poate cita HgI_2, de culoare roşie-cărămizie în care mercurul are configuraţia electronică d^{10}, $KMnO_4$ de culoare violetă cu configuraţie electronică d° etc. În aceste cazuri culoarea compuşilor apare ca urmare a absorbţiei luminii însoţită de transferul unui electron de pe

orbitala care se găsește localizată practic pe ligand pe orbitala care se găsește practic pe metal și invers.

Energia implicată în acest transfer de sarcină (transfer al electronului) este mare și benzile de absorbție respective sînt localizate în ultraviolet. Ele acoperă de obicei benzile datorită cîmpului cristalin care sînt mai puțin intense.

Dacă metalul este ușor oxidabil și ligandul ușor reductibil sau invers, transferul de sarcină se face ușor și tranziția respectivă are loc în vizibil.

Energia proceselor cu transfer de sarcină. Cel mai simplu sistem cu ajutorul căruia se poate explica energia implicată în procesele cu transfer de sarcină este un ligand cu o pereche de electroni π și un ion metalic cu configurație electronică d^6, într-o coordinație octaedrică ca în figura 78. Se menționează că orbitalele π ale ligandului cu energia cea mai ridicată într-un complex octaedric sînt

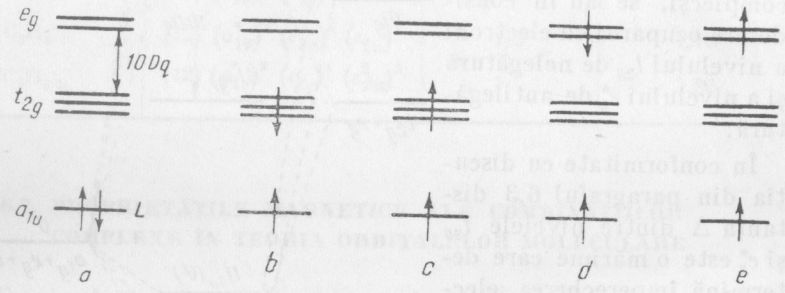


Fig. 78 Nivele energetice ale unui complex octaedric.

Fig. 79 Configurații electronice în care este implicat un transfer de sarcină

triplu degenerate însă aci s-a admis, pentru simplificare că este vorba de o orbitală a_{1u}. Stările excitate în care este vorba de un transfer al sarcinei de la ligand la metal se observă în figura 79.

Dacă se notează cu $E(t_{2g})$ energia nivelului electronic respectiv al metalului, cu $E(t_{2g})+\Delta$ energia nivelului electronic e_g și cu $E(L)$ energia orbitalelor ligandului, atunci se poate scrie pentru starea fundamentală a din figura 78.

$$E(a)=2E(L)+J(L,L), \tag{6.198}$$

unde $J(L,L)$ este integrala coulombiană a orbitalei ligandului. În acest caz integrala de schimb $K(L,L)$ este zero deoarece electronii sînt împerechiați.

Transferul de sarcină b din figura 79 notat $^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2u}$ este permis de spin pe cînd transferul de sarcină c din figura 79 este $^1A_{1g}\rightarrow{}^3T_{2u}$ și este interzis de spin. Energia celor două stări excitate este:

$$E(b)=E(L)+E(t_{2g})+J(L,t_{2g})+K(L,t_{2g}), \tag{6.199}$$

și

$$E(c)=E(L)+E(t_{2g})+J(L,t_{2g})-K(L,t_{2g}), \tag{6.200}$$

unde $J(L,t_{2g})$ și $K(L,t_{2g})$ sînt integralele coulombiene și de schimb care determină energia de interacție electrostatică între electronii ligandului și electronii t_{2g} ai metalului. Aceste energii se calculează cu ajutorul funcțiilor:

$$\psi_{^1T_{2u}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[(L^+,d_{xy}^-)-(L^-,d_{xy}^+)],$$

care este una din funcțiile termenului $^1T_{2u}$ și cu ajutorul funcției:

$$\psi_{^3T_{2u}}=(L^+,\ d_{xy}^+)$$

care este una din funcțiile termenului $^3T_{2u}$. Pentru stările excitate d și e din figura 79 se pot scrie energiile:

$$E(d)=E(L)+E(t_{2g})+\Delta+J(L,e_g)+K(L,e_g), \tag{6.201}$$

$$E(e)=E(L)+E(t_{2g})+\Delta+J(L,e_g)-K(L,e_g). \tag{6.202}$$

Combinînd ecuația (6.198) cu ecuațiile (6.199–202) se obțin următoarele energii de tranziție:

$$E(^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2u}) = E(b)-E(a) = E(t_{2g})-E(L)+J(L,t_{2g})-J(L,L)+K(L,t_{2g}). \tag{6.203}$$

$$E\ (^1A_{1g}\rightarrow{}^3T_{2u}) = E(c)-E(a) = E(t_{2g})-E(L)+J(L,t_{2g})-K(L,t_{2g})-J(L,L), \tag{6.204}$$

$$E\ (^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_u) = E(d)-E(a) = E(t_{2g})+\Delta-E(L)+J(L,e_g)-J(L,L)+K(L,e_g), \tag{6.205}$$

$$E\ (^1A_{1g}\rightarrow{}^3E_u) = E(e)-E(a) = E(t_{2g})+\Delta-E(L)+J(L,e_g)-K(L,e_g)-J(L,L). \tag{6.206}$$

Deoarece integralele coulombiene și de schimb sînt pozitive se poate trage concluzia că tranzițiile de spin interzise au o energie mai mică decît tranzițiile de spin permise. Integralele coulombiene și de schimb se calculează greu, ceea ce face ca relațiile de mai sus să fie puțin utile.

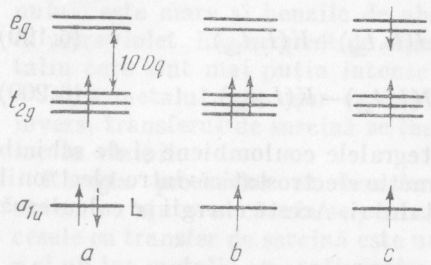


Fig. 80 Configurații pentru transferul de sarcină ligand-metal cu configurație d^1.

Un alt exemplu de transfer de sarcină este descris în figura 80 și se referă la o configurație electronică d^1 a ionului central. Energia stării fundamentale *a* din figura 80 care este un termen $^2T_{2g}$ este dată de relația:

$$E(a)=2E(L)+E(t_{2g})+J(L,L)+2J(L,t_{2g})-K(L,t_{2g}). \quad (6.207)$$

Excitarea unui electron de pe orbitala a_{1u} în orbitala t_{2g} generează o serie de termeni care sînt ceruți de produsul $a_{1u}t_{2g}^2$:

$$\Gamma(a_{1u}t_{2g}^2) = (T_{2g}.T_{2g})(A_{1u}) = ({}^1A_{1g}+{}^1E_g+{}^3T_{1g}+{}^1T_{2g})\,(A_{1u}) = {}^2A_{1u}+{}^2E_u+{}^2T_{1u}+{}^4T_{1u}+{}^2T_{2u}. \quad (6.208)$$

Degenerarea spin-orbitală este 30 corespunzător numărului de moduri de aranjare a configurației $a_{1u}t_{2g}^2$. Energiile de tranziție la termenii de mai sus cer cunoașterea funcțiilor de undă. Energia de tranziție la $^4T_{1u}$ din schema *b* a figurii 80 se poate scrie:

$$E(b) = E(L)+2E(t_{2g})+2J(L,t_{2g})+J(t_{2g},t_{2g}) -K(t_{2g},t_{2g}) -2K(L,t_{2g}. \quad (6.209)$$

Excitarea unui electron în orbitala e_g a metalului conform configurației $a_{1u}t_{2g}e_g$ din schema *c* a figurii 80 duce de asemenea la un număr mare de termeni:

$$\Gamma(a_{1u},t_{2g},e_g)=(A_{1u}.T_{2g}.E_g)={}^2T_{1u}+{}^2T_{1u}+{}^2T_{2u}+{}^2T_{2u}+{}^4T_{1u}+{}^4T_{2u}, \quad (6.210)$$

Pentru a cunoaște energiile acestor stări excitate este necesar să se calculeze integralele de schimb și coulombiene multicentrice, ceea

ce nu este realizabil. Pe de altă parte apar un număr prea mare de tranziții posibile.

Experiența arată însă că se observă de obicei o singură bandă cu transfer de sarcină. Aceasta înseamnă că diferitele tranziții posibile au aproximativ aceiași energie.

Pe de altă parte J ö r g e n s e n a introdus o altă metodă pentru calculul energiilor de transfer de sarcină*. Comparînd cea mai joasă bandă cu transfer de sarcină a unor complecși cu halogeni a observat că frecvențele transferului de sarcină raportate la complexul cu fluorul au valorile:

F : ν_{TS}
Br : ν_{TS} = 34 000 cm^{-1}
Cl : ν_{TS} = 28 000 cm^{-1}
I : ν_{TS} = 44 000 cm^{-1}

Aceste variații sînt proporționale cu diferențele în electronegativitate ale liganzilor. De aci J ö r g e n s e n a conchis că energiile bezilor de transfer de sarcină pot fi corelate cu diferența electronegativităților între orbitala donoare și cea acceptoare.

Problema energiilor de transfer de sarcină este puțin înțeleasă în momentul de față datorită complexității acesteia.

Spectre cu transfer de sarcini L→M. Pentru a discuta spectrele cu transfer de sarcină este necesar să se ia în considerare o diagramă a orbitalelor moleculare simplificată, cum se observă în figura 81. Din această

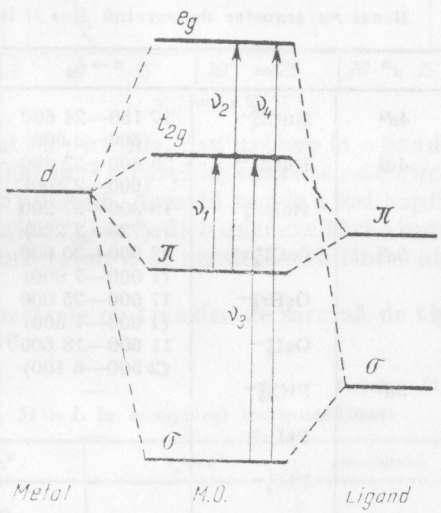


Fig. 81 Diagrama orbitalelor moleculare simplificată pentru a explica tranzițiile de transfer de sarcină.

* C. K. J ö r g e n s e n. Solid Stats Phys. 13 (1962) 376.

C. K. J ö r g e n s e n. *Orbitals in Atoms and Molecules.* Academic Press New-York 1962.

C. K. J ö r g e n s e n in V. G u t m a n n. *International Review of Halogen Chemistry.* Springer-Verlag 1966.

C. K. J ö r g e n s e n. Mol. Phys. 6 (1963) 43.

diagramă se poate observa că sînt posibile următoarele patru clase de benzi de absorbție, în ordinea crescîndă a energiei:

$\pi \rightarrow t_{2g}$ (π^*) cu frecvența ν_1,

$\pi \rightarrow e_g$ (σ^*) cu frecvența ν_2,

$\sigma \rightarrow t_{2g}$ (π^*) cu frecvența ν_3,

și $\sigma \rightarrow e_g$ (σ^*) cu frecvența ν_4.

În tabelul 109 se prezintă benzile cu transfer de sarcină ale unor combinații complexe cu halogenii și atribuțiile respective*. În paranteză este dată intensitatea în cm^{-1} mol^{-1}.

Tabelul 109

Benzi cu transfer de sarcină $L \rightarrow M$ în halogeno-complecși octaedrici.

d^n	Ion	$\pi \rightarrow t_{2g}$	$\pi \rightarrow e_g$	$\sigma \rightarrow e_g$
$4d^4$	$RuCl_6^{2-}$	17 150—24 600 (660—3 000)	36 000—41 000 (12 000—18 000)	—
$4d^5$	$RuCl_6^{3-}$	25 600—32 400 (600—2 160)	43 600 (16 000)	—
	$RuBr_6^{3-}$	19 300—27 200 (720—2 220)	35 000 (14 000)	—
$5d^4$	$OsCl_6^{2-}$	23 900—30 000 (1 000—7 900)	47 000 (20 000)	—
	$OsBr_6^{2-}$	17 000—25 000 (1 600—7 500)	35 700—40 800 (10 000—15 000)	—
	OsI_6^{2-}	11 600—18 600 (2 500—6 100)	26 800—35 600 (8 000—9 200)	44 600 (41 000)
$5d^6$	$PtCl_6^{2-}$	—	38 200 (24 500)	—
	$PtBr_6^{2-}$	—	27 000—33 300 (7 000—18 000)	44 200 (70 000)
	PtI_6^{2-}	—	20 250—29 150 (8 300—12 800)	39 800—43 500 (40 000—59 000)

Pentru a avea o idee asupra spectrelor cu transfer de sarcină se prezintă în figura 82 spectrele cu transfer de sarcină ale unor tetrahalogeno-anioni ai cobaltului, studiate de Day și Jörgensen**.

* C. K. Jörgensen. Mol. Phys. 2. (1959) 309.
C. K. Jörgensen. Advan. Chem. Phys. 5. (1963) 33.
** P. Day și C. K. Jörgensen. J. Chem. Soc. (1964).6226

Biblioteca Facultății de Chimie

Spectre cu transfer de sarcină M→L. Astfel de spectre se consideră posibile cînd liganzii posedă orbitale joase libere și orbitale π de antilegătură libere. Astfel de liganzi sînt piridina, pirazina, 2,2′-dipiridilul, *o*-fenantrolina.

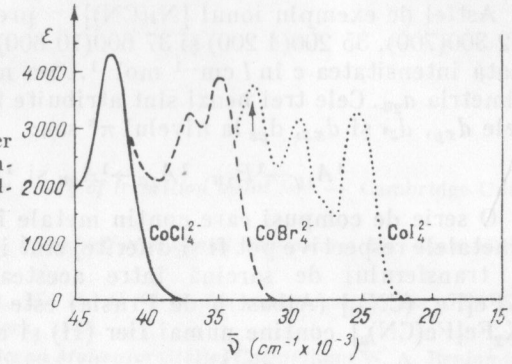


Fig. 82 Spectrele cu transfer de sarcină ale halogeno-complecșilor tetraedrici ai cobaltului.

Complecșii iridiului trivalent cu piridina, dau naștere la o bandă largă de la 29 800 cm^{-1} la 35 500cm^{-1} a cărei intensitate este circa 2 000 l cm^{-1} mol^{-1} pe unități de piridină. Această bandă a fost explicată ca fiind datorită unei tranziții $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ adică unei excitări a unui electron $d(t_{2g})$ al metalului la orbitalele π de antilegătură libere ale piridinei*.

Cîteva date referitoare la spectrele cu transfer de sarcină de tip $M \rightarrow L$ sînt date în tabelul 110.

Tabelul 110

Benzi cu transfer de sarcină $M \rightarrow L$ la complecși hexacoordinați

Complex	$t_{2g} \rightarrow \pi^*$	$e_g \rightarrow \pi^*$	Bibliografie
$Fe(pic\ O)_2 . 2H_2O$	21 050		1
$Mn(pic\ O)_2 . 2H_2O$	—	24 700	1
$Fe(pic)_2 . 2H_2O$		22 700	2
$[Co(pyNO)_6]^{2+}$	25 450		

* C. K. Jörgensen. Acta Chem. Scand. 11 (1957) 151.
[1] A. B. P. Laver, J. Lewis, R. S. Nyholm J. Chem. Soc. 4761 (1964)
[2] R. J. P. Williams J. Chem. Soc. 137 (1955).

O serie de liganzi au și orbitale π ocupate și orbitale π^* libere, astfel încît în principiu este posibil să apară atît absorbții $\pi \rightarrow d(M)$ cît și absorbții $d(M) \rightarrow \pi^*$. Ionul CN^- este un astfel de ligand. Ionii complecși plani $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ și $[Au(CN)_4]^-$ prezintă o serie de absorbții cu transfer de sarcină*.

Astfel de exemplu ionul $[Ni(CN)]^2$ – prezintă benzi puternice la 32 300(700), 35 200(4 200) și 37 600(10 600) cm^{-1}. În paranteză este dată intensitatea ε în $l\ cm^{-1}\ mol^{-1}$. Cea mai joasă orbitală π^* are simetria a_{2u}. Cele trei benzi sînt atribuite tranzițiilor de la orbitalele d_{xy}, d_{z^2} și d_{xz}, d_{yz} la nivelul π^* sau:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u},\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u} \text{ și } {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$$

O serie de compuși care conțin metale în două stări de oxidare (metalele respective pot fi și diferite) sînt intens colorate ca urmare a transferului de sarcină între acestea. Astfel de exemplu $KFe[Fe(CN)_6]$ (Albastru de Prusia) este intens colorat pe cînd $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ conține numai fier (II) și este incolor.

* H. B. Gray și C. J. Ballhausen. J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 260.

BIBLIOGRAFIE

1. J. S. Griffith. *The theory of transition metal ions* — Cambridge University Press, 1961.
2. C. J. Ballhausen. *Introduction to ligand field theory*. Mc. Graw-Hill, New York, 1962.
3. C. J. Ballhausen, H. B. Gray. *Molecular orbital theory*. W. A. Benjamin Inc, New York, 1965.
4. J. D. Roberts. *Notes on Molecular Orbital Calculations* W. A. Benjamin Inc, New York, 1962.
5. A. Julg. *Chimie cuantică*. Editura științifică, București, 1971 (trad. din l. franceză).
6. A. Julg. și O. Julg. *Exercices de chimie quantique*. Dunod, Paris, 1967.
7. F. A. Cotton. *Applications de la théorie des groupes á la chimie*. Dunod, Paris, 1968 (trad. din l. engleză).
8. A. B. P. Laver. *Inorganic electronic spectroscopy*. Elsevier Publishing Company Amsterdam, London, New York, 1968.
9. C. Furlani. *Strutturistica chimica* (litografiat), Universitatea din Roma, 1961—62.
10. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball. *Quantum Chemistry*. John Wiley, New York, 1960.
11. L. E. Orgel. *An Introduction to Transition metal Chemistry*. Methuen, London, 1960.
12. Chr. K. Jörgensen. *Orbitals in Atoms and Molecules*. Academic Press, London, New York, 1962.
13. A. Streitwieser. *Molecular Orbital Theory*. J. Wiley, New York 1961.
14. E. U. Condon, G. H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, 1959.
15. * * *. *Calcul de fonctions d'onde moleculaire*. C.N.R.S., Paris, 1958.
16. M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura. *Tables of Molecular Integrals*. Maruzen Co., Ltd Tokyo, 1963.

17. C. A. Coulson. *La valenza*. Nicola Zanichelli, Editore Bologna, 1962 (trad. din l. engleză).
18. C. A. Coulson, A. Streitwieser Jr., M. D. Poole, J. F. Brauman. *Dictionary of π— Electron Calculations*. Pergamon Press Oxford, Paris, New York, 1965.
19. J. Wiemann, Y. Pascal, J. Chuche. *Relations entre la structure et les propriétés physiques*. Masson et Cie , Paris, 1965.
20. O. K. Davtian. *Kvantovaia himia*. Vissaia școla. Moscova, 1962.
21. R. Daudel, R. Lefebre, C. Moser. *Quantum Chemistry, Methods and Applications*. Interscience Publishers, New York, 1959.
22. Lakatos Béla. *Bevezetes a Komplex vegyületek Kristályter és ligandum térélméletébe*. Akademiai Kiadó, Budapest, 1965.
23. V. Heine. *Group Theory in Quantum Mechanics*. Pergamon Press London, Oxford, New York, Paris, 1960.
24. J. Vignal. *Calcul matriciel*. Vuibert Paris, 1962.
25. F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Mc Graw-Hill Book Company New York, 1968.
26. J. A. Pople, D. L. Beveridge. *Aproximate Molecular Orbital Theory*. Mc Graw-Hill Company New-York, 1970.

Bibliotecă Facultății de Chimie

Nr. plan: 5206. Nr. colilor de tipar: 19. Tiraj: 2580 ex. leg. 1/1 pînză. Planșe: 1. Format: 16/61×86. Hîrtie tip A. Bun de tipar: 24.09.1974.

Intreprinderea poligrafică Sibiu. Șoseaua Alba Iulia nr. 40.
Republica Socialistă România
Comanda nr. 4